

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ FRANÇAISE
DE
MINÉRALOGIE
ET DE
CRISTALLOGRAPHIE

(ANCIENNE SOCIÉTÉ MINÉRALOGIQUE DE FRANCE)

Fondée le 21 Mars 1878 °

RECONNUE COMME ÉTABLISSEMENT D'UTILITÉ PUBLIQUE PAR DÉCRET
DU 2 FÉVRIER 1886

ŒUVRAGE PUBLIÉ AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

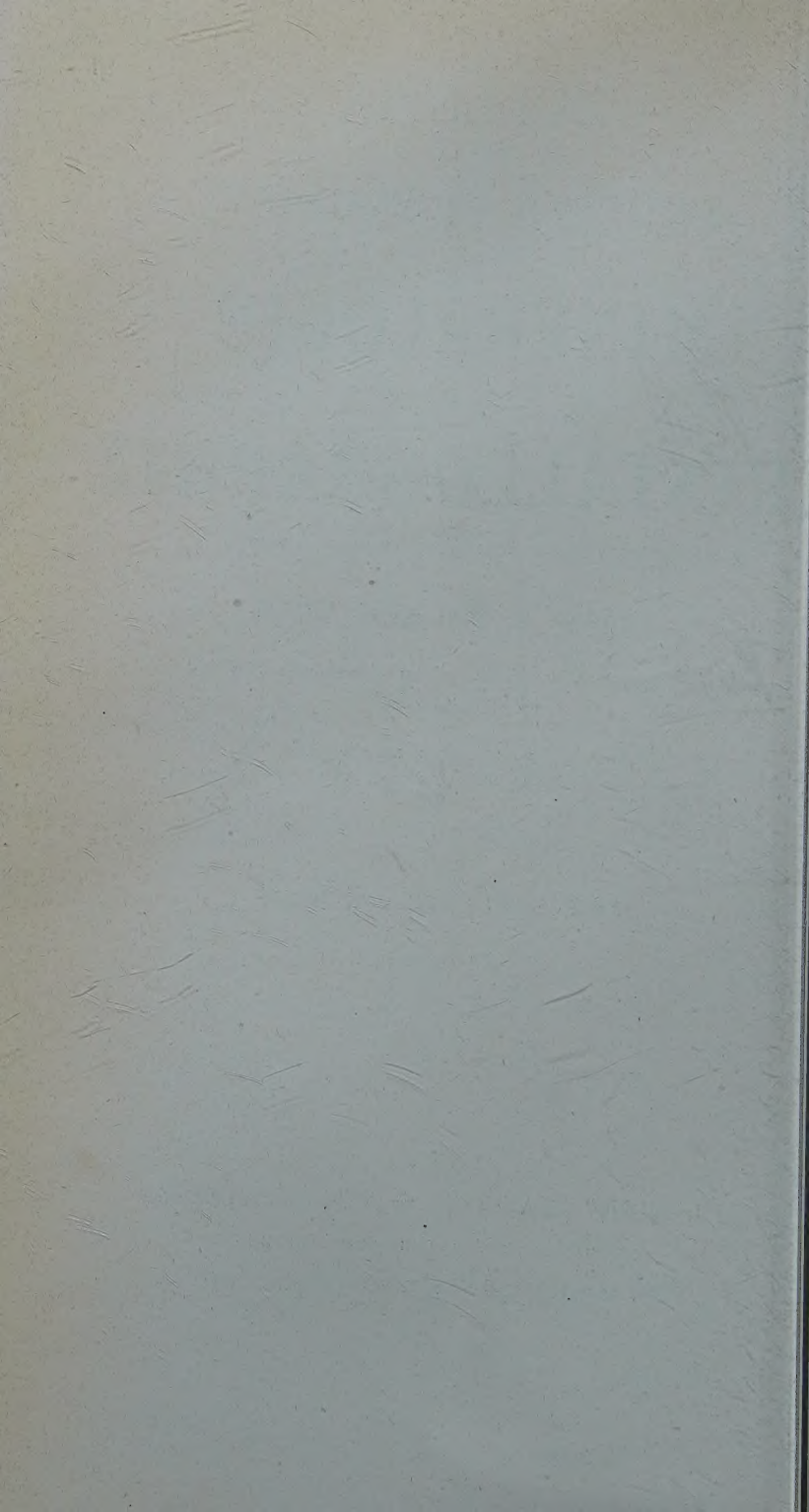
TOME SOIXANTE-DIX-NEUF

PARIS
LIBRAIRIE MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, boulevard Saint-Germain, 120

1956



LOUIS VÉSIGNIÉ

(1870-1954)

PAR JEAN ORCEL,

Professeur de Minéralogie au Muséum National d'Histoire Naturelle.

Notre Société a eu l'immense regret de perdre, le 25 août 1954, l'un de ses membres les plus fidèles et les plus chers, le colonel Louis Vésignié. Agé de 84 ans, le colonel Vésignié était l'un des membres les plus anciens de notre Société. Il y entra en effet le 11 juin 1908 sous la présidence d'Alfred Lacroix.

Louis Vésignié est né à La Ciotat (Bouches-du-Rhône), le 3 juin 1870. Son père était directeur des Messageries impériales. Dès l'âge de 8 ans, Louis Vésignié aimait les minéraux, et il se plaisait à rappeler combien fut grande sa joie le jour où son père, pour le récompenser de son bon travail, lui donna 5 francs pour acheter des cristaux de quartz et d'anatase de l'Oisans.

Il était doué d'une remarquable mémoire visuelle qui ne faiblissait pas avec l'âge. L'anecdote suivante qui m'a été contée par notre confrère M. Cl. Guillemain en témoigne : le jeune Louis Vésignié âgé de 12 ans excursionnant dans les Alpes-Maritimes, en quête de minéraux pour sa collection, avait vu des cristaux verts qu'il avait pris pour du béryl dans un promontoire de micaschistes noirs à l'Est de Cannes au lieu-dit le Pin de la Lande, en allant vers Juan-les-Pins. Doutant de sa détermination de ce minéral, il en parlait parfois à ses amis les engageant à retourner sur les lieux. Nos confrères Cl. Guillemain et Goñi, au cours d'un récent voyage dans le Midi, retrouvèrent facilement, sur les indications précises du colonel Vésignié, le promontoire en question qu'il n'avait pas revu depuis son enfance. Mais le minéral vert était de l'apatite.

L. Vésignié entra à l'École polytechnique en 1891. Il en sortit premier (promotion extraordinaire) en 1892 dans l'artil-

lerie. Il fut peu après affecté à l'atelier de Bourges comme capitaine en second, puis nommé capitaine de la commission d'expériences. En août 1914, il commanda la 8^e section de munitions du 3^e régiment d'artillerie, et fut fait chevalier de la Légion d'honneur en décembre 1914. Il participa aux combats de Morhange, Lunéville, Ypres, Soissons, Reims etc... Promu chef d'escadron en 1915, il entra à l'État-Major en 1917 et reçut la croix de guerre. En 1918 il fut blessé gravement par un obus à ypérite, et il fut promu chef d'État-Major. Affecté au dépôt du 37^e R. A. C. à Bourges, il reçut en 1920 la croix d'officier de la Légion d'honneur. En 1922, il fut nommé lieutenant-colonel à l'État-Major particulier du Centre d'instruction automobile de Fontainebleau, puis commandant de ce Centre. Ayant reçu ses galons de colonel en 1926, il donna sa démission et pris sa retraite.

C'est à partir de 1923, pendant qu'il exerçait à Fontainebleau, que le colonel Vésignié fréquenta régulièrement les séances de notre Société.

Le colonel Vésignié était un minéralogiste passionné. Il représentait, à notre époque, l'amateur éclairé du XVIII^e siècle, chez qui nos ancêtres naturalistes ont trouvé tant de matériaux d'études importants avant la création de nos grandes collections nationales. Ce sont d'ailleurs ces cabinets d'Histoire naturelle privés qui ont fortement contribué à les constituer et à les enrichir par des dons ou des legs. Pendant toute son existence, avec une inlassable persévérance, comme ses devanciers du « siècle des lumières », mais en se spécialisant dans la minéralogie, la préhistoire et l'ethnographie, le colonel Vésignié a consacré une importante partie de sa fortune à réunir des spécimens de premier ordre.

Sa collection de minéraux cristallisés se classe certainement parmi les plus belles collections d'amateurs dans le Monde. Elle surpasse de beaucoup les collections bien connues, cependant fort belles, de minéralogistes français, anciens membres de notre Société, comme celles du Dr Bardet, du marquis de Mauroy, de M. Ed. Glasser, ami et ancien condisciple du colonel Vésigné à l'École polytechnique, que nous avons eu le regret



LOUIS VÉSIGNIÉ
(1870-1954)

de perdre il y a quelques années. La collection Vésignié peut même, par la rareté de certaines pièces, rivaliser avec des collections publiques réputées. On peut évaluer à environ 40 000 le nombre de spécimens qu'elle renferme.

Ceux-ci appartiennent à toutes les familles de minéraux : éléments des roches silicatées, des roches sédimentaires, des gîtes métallifères, et minéraux des gisements salifères, etc...

Sa collection de pierres précieuses est également remarquable. Elle renferme une série de gemmes des pegmatites dont certains spécimens sont exceptionnels par leurs dimensions et leur limpidité; ils sont exposés maintenant dans la galerie de minéralogie du Muséum, où l'on peut voir entre autres pierres taillées, une topaze bleue de Sibérie (de 377 carats), un béryl rose de Madagascar (de 250 carats), et une superbe alexandrite d'environ 100 carats. Le colonel Vésignié faisait tailler également, à facettes ou en cabochon, des minéraux ne présentant pas toutes les qualités requises pour la joaillerie, si ce n'est la transparence, la translucidité ou la couleur. Il recherchait aussi dans les ventes, ou chez les artisans lapidaires, les objets d'art façonnés dans des minéraux, et il en possédait une série « honorable » (c'était là son expression favorite de collectionneur).

Il avait réuni aussi une belle collection de météorites, et il guettait l'annonce des chutes nouvelles pour en acquérir de copieux exemplaires. Il avait en particulier acheté la collection du Dr Latteux, renommée à l'époque, et il avait trouvé chez notre ami M. Boubée un volumineux spécimen de la météorite du Cañon Diablo; toutes ces météorites sont venues enrichir maintenant la collection du Muséum.

Le colonel Vésignié était en quête des échantillons rares, non seulement pour le plaisir des yeux et la satisfaction d'être seul à posséder un spécimen unique, mais aussi en véritable scientifique. En effet, pour qui était au courant de ses efforts, ou bien bénéficiait de l'agrément de sa conversation, il était facile d'apprécier sa parfaite connaissance des espèces minérales, de leurs modes de gisement et d'association. Ces connaissances et ces aptitudes apparaissent dans la composition

de sa collection, où les séries naturelles et les paragenèses minérales sont parfaitement représentées depuis les espèces essentielles jusqu'aux espèces rares.

Le colonel Vésignié collectionnait pour enrichir notre patrimoine national. C'était pour lui une position de principe dont il parlait publiquement. Il n'hésitait pas à payer très cher un spécimen rare pour qu'il reste en France. C'est ainsi qu'il avait acheté à la Compagnie générale de Madagascar le gros cristal de béryl bleu (mesurant environ 35 cm de longueur d'arêtes verticales et 15 cm de longueur d'arêtes horizontales) qui figurait à l'Exposition coloniale de Paris en 1931 dans le stand de cette Compagnie. Et c'est pourquoi, par ses dernières dispositions testamentaires il a légué au Muséum et à la Sorbonne une part très importante et la meilleure de sa collection.

Comme je l'ai rappelé plus haut, le colonel Vésignié s'intéressait vivement aussi à la préhistoire et à l'ethnographie, et possédait une magnifique collection de spécimens et de documents se rapportant à ces deux domaines des sciences de l'homme. En ces dernières années, pour des raisons financières, ce sont ces deux domaines dont il s'occupait principalement. Il ne s'adonnait plus autant à l'accroissement de sa collection de minéraux. Là aussi apparaissait chez lui, outre la satisfaction d'un plaisir esthétique, le souci de l'homme de science désireux d'apporter de nouveaux faits capables d'éclairer quelque problème difficile posé par la longue évolution de l'humanité ; et il s'est acquis ainsi une excellente réputation d'anthropologiste.

Le colonel Vésignié était membre de nombreuses sociétés savantes françaises et étrangères. Il a été vice-président de notre Société en 1925, président en 1932, et, la même année, président de la Société préhistorique française, dont il fut une seconde fois président en 1948⁽¹⁾. Il fut également président

(1) Voici une anecdote significative de la bonne humeur que le colonel Vésignié savait introduire dans nos assemblées scientifiques : Président en 1948 de la Société préhistorique française, il décerna un prix de 10 000 fr. au meilleur mémoire qui serait présenté à la Société et un prix de 10 bouteilles de champagne au membre qui recruterait le plus d'adhérents au cours de l'année, sans doute pour lui suggérer l'idée de fêter, grâce à ce don, les nouvelles recrues.

de la Société d'Anthropologie en 1938, et élu correspondant du Muséum par l'assemblée des professeurs le 15 décembre 1938. Il était membre de la Société géologique de France, membre de la Société belge d'anthropologie et de préhistoire, membre de la Société minéralogique américaine depuis 1922, et membre de la Société minéralogique de Londres depuis 1937.

Si le colonel Vésignié a peu publié⁽¹⁾, il a par contre efficacement contribué aux recherches poursuivies dans les divers domaines qu'il cultivait lui-même, en mettant à la disposition des chercheurs les matériaux d'étude parfois exceptionnels qu'il puisait dans ses riches collections. Les minéralogistes, en particulier, ont profité bien souvent de son inépuisable bienveillance.

Jusqu'au moment où le mal dont il souffrait, et qu'il supportait avec le plus grand courage, lui interdisait tout déplacement, le colonel Vésignié fréquentait régulièrement les séances de notre Société. Il nous apportait, dans une petite valise qui était devenue en ces circonstances l'attribut essentiel et familier de sa personne, de nombreux spécimens de sa collection dignes d'attention, soit pour la beauté de leurs cristaux, soit pour la rareté de l'espèce qu'ils représentaient ou les particularités de leur mode de gisement. Ses yeux brillaient de plaisir lorsqu'il nous rappelait, de sa voix bien timbrée, leurs caractères les plus remarquables, les circonstances de leur découverte et de leur acquisition, nous soulignait l'intérêt de leur étude et répondait à nos questions avec empressement et compétence.

Par son intelligente activité de collectionneur doué d'une solide culture générale, le colonel Vésignié a fortement contribué à faciliter les recherches minéralogiques et cristallographiques. Par surcroît, il était pour nous un confrère dévoué d'une extrême amabilité, dont la personnalité attachante laissait dans nos cœurs un souvenir ineffaçable.

(1) On lui doit une note de préhistoire et deux notes d'ethnologie publiées dans le *Bulletin de la Société préhistorique française*: Sépulture énéolithique de Vestavon (Hautes-Alpes), t. XXII, 1935, p. 448-452, 5 pl.; les pointes de Folsom, t. XXIV, 1937, p. 326-327, 1 pl.; Hameçon de l'Alaska, t. XXIV, 1937, p. 438.

CONTRIBUTION A LA MINÉRALOGIE DES ARSÉNIATES, PHOSPHATES ET VANADATES DE CUIVRE

I. — ARSÉNIATES DE CUIVRE

PAR C. GUILLEMIN,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne, Paris.

Sommaire. — Cette première partie est consacrée à l'étude des arsénates de cuivre et de leurs combinaisons naturelles avec des cations monovalents ou bivalents. Dans ce travail une nouvelle espèce est décrite, la duftite, ayant dû être séparée en deux espèces structuralement différentes : duftite α , orthorhombique holoèdre et duftite β orthorhombique sphénoïdale, formant une série isomorphe complète avec la conichalcite. Un certain nombre d'espèces ont pu être discréditées : trichalcite = tyrolite ou langite, freirinite = lavendulanite, cuproplombite = bayldonite, parabayldonite = terme de passage entre la duftite β et la conichalcite.

L'auteur redéfinit les espèces : lindackérite, la vendulanite, et tyrolite.

Un certain nombre d'espèces étudiées ont pu être obtenues synthétiquement, en particulier, l'euchroïte, l'érinite, la lavendulanite, la conichalcite, la bayldonite, la duftite α .

Certains arsénates de cuivre se transforment en présence d'eau en d'autres espèces plus stables, c'est le cas de : l'euchroïte, la lindackérite, la lavendulanite, la chalcophyllite, la liroconite, qui donnent de l'olivénite ; de la tyrolite qui suivant le pH se transforme en olivénite ou en conichalcite.

Ces résultats ont permis d'établir des hypothèses sur la formation et la filiation des divers arsénates de cuivre. Par ces recherches l'auteur a reconnu ces minéraux dans de nombreux gîtes où ils n'étaient pas signalés ; en particulier, les gisements d'Anozel (Vosges) et de Hassian ed Diab (Maroc) présentent par la variété et la richesse de leur minéralisation un intérêt particulier.

INTRODUCTION

Différentes raisons nous ont amenés à étudier ces espèces minérales. A l'exception de quelques-unes, ayant possédé un intérêt économique épisodique (pseudomalachite, bayldonite, chalcolite, mottramite), elles sont considérées comme rares ; nous pensons toutefois qu'elles sont généralement méconnues ou confondues avec d'autres minéraux plus communs, présentant certains caractères analogues. Nous montrerons la présence fréquente des arséniates de cuivre dans les gîtes oxydés.

Ce groupe de minéraux était riche en espèces douteuses ou mal définies. Nous avons été amenés à en parfaire la description et parfois à les redéterminer.

Aucune recherche n'avait été faite sur les conditions de formation et la paragenèse de ces espèces, malgré l'intérêt qu'il y avait à les reconnaître dans les parties oxydées des gîtes. Nous avons déjà étudié en détail un gîte riche en arséniates et en vanadates, celui du cap Garonne, Var (1952) et nous avons pu acquérir quelques idées sur l'apparition de ces composés.

Nous avons donc effectué d'une part, une étude de minéralogie descriptive mettant à contribution toutes les ressources de cette discipline ; d'autre part, des synthèses, dans des conditions variables, nous ont permis de définir les facteurs régissant l'apparition des arséniates, phosphates et vanadates de cuivre. Nous avons eu l'heureuse fortune de pouvoir obtenir artificiellement la plupart de ces espèces et par conséquent de pouvoir présenter un tableau logique de leur mode de formation et de leurs relations mutuelles.

MÉTHODES

A. — MINÉRALOGIE DESCRIPTIVE

1) PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES.

Toutes les espèces se présentant en cristaux bien formés avaient déjà été étudiées, soit optiquement, soit par les rayons X; restaient inconnues les constantes cristallographiques d'espèces en cristaux très petits, déformés ou polysynthétiques. Cependant nous avons pu en opérant sur des spécimens de 1 à 2/10 de mm. définir la maille de quelques espèces.

2) PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

En plus des caractères physiques classiques : (faciès, couleur, éclat, cassure, clivage, dureté), nous nous sommes attachés à déterminer avec la plus grande précision la densité par la méthode hydrostatique que nous avons déjà utilisée (Guillemin, 1952) mais avec une microbalance au 1/100°. Nous avons aussi fréquemment employé la méthode des liqueurs denses (en particulier liqueur de Clérici).

Nous avons étudié, avec une attention particulière, les propriétés optiques par les méthodes classiques.

Pour les indices de réfraction, nous avons utilisé entre 1,81 et 2,0, les liquides d'indice de Meyrowitz (1952).

3) PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Analyse qualitative.

Effectuée par des microméthodes (Guillemin, 1953) sur des cristaux isolés soigneusement à l'aide de la loupe binoculaire. Nous avons eu souvent recours à l'analyse spectrographique.

Analyse quantitative.

Dans certains cas, des macroanalyses étaient possibles, mais souvent la rareté du minéral nous amena à employer des méthodes microanalytiques.

Nous exposons rapidement pour chaque cas, les principes et la marche à suivre, ce qui permet de vérifier la sensibilité et les erreurs possibles.

Étude de la déshydratation.

Nous nous sommes attachés à définir sous quelle forme, l'eau se trouvait dans ces espèces ; nous avons fréquemment rencontré des difficultés, nombre de ces minéraux pouvant absorber de fortes quantités d'eau. Les conditions de déshydratation ont été établies, soit par des micropesées à intervalles réguliers de température, ceci pour des minéraux rares, n'ayant pu être reproduits, soit par l'emploi de la thermobalance de Chevenard. Nous donnons les courbes thermopondérales obtenues, le gradient de température étant de 100° heure. Dans les cas complexes, nous avons utilisé la méthode d'analyse thermique différentielle et vérifié par leur diagramme de Debye-Scherrer les différentes phases formées.

Stabilité.

Nous avons essayé l'action de l'eau à des pH variables, sur les arsénates, phosphates et vanadates de cuivre. Certains se sont montrés instables, se transformant en d'autres espèces naturelles.

Nous avons pu ainsi établir des filiations présentant un intérêt paragénétique.

B. — FORMATION DES ARSÉNATES, PHOSPHATES ET VANADATES DE CUIVRE

1) PARAGÉNÈSE DES ESPÈCES MINÉRALES.

Tous les minéraux étudiés ont été au moins déterminés par leur diagramme de poudre. Nous avons pu établir un ordre de succession entre ces diverses espèces, ce qui nous a servis à définir les meilleurs méthodes de synthèse.

2) SYNTHÈSES.

a) par oxydation dans les conditions naturelles de sulfures et arséniosulfures.

Nous avons réalisé un appareil permettant de placer les minéraux primaires dans les conditions régnant dans une zone d'oxydation : action alternative de l'eau d'infiltration et de l'oxydation par l'air.

M. Montagne nous conseillant d'utiliser l'air comprimé comme agent moteur, nous avons mis au point l'appareil suivant (fig. I-1); en réglant l'admission d'air d'une façon très lente, nous pouvons avoir une aspersion toutes les cinq minutes. Il serait cependant utile de pouvoir dessécher les minéraux entre chaque humidification afin d'augmenter la rapidité de l'oxydation (ce qui nous placerait dans les conditions idéales d'un climat désertique).

Nous avons employé l'eau ordinaire ; les produits à oxyder avaient été passés au tamis 150, nous avons réalisé des mélanges de tennantite, chalcopirite, smaltite, chloantite avec de petites quantités de pyrite. Les réactions se produisent très lentement ; après 6 mois, nous avons obtenu de l'érythrite, de l'annabergite et de la lavendulanite.

Une autre expérience, conduite pendant un an, nous a donné une poudre verdâtre qui s'est révélée être de l'olivénite.

Cependant cette méthode ne permet pas un contrôle strict des conditions expérimentales et est, de plus, beaucoup trop lente ; c'est pourquoi nous nous sommes tournés vers des synthèses plus chimiques, tout en restant dans des conditions proches des conditions naturelles.

b) par interaction à froid de produits chimiques.

Aussi souvent que possible, nous avons utilisé des sels pouvant se trouver dans la nature, à des pH normaux pour des

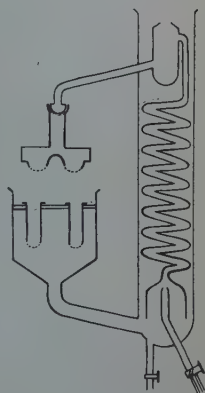


FIG. I-1. — Appareil à circulation continué.

eaux supergènes (pH compris entre 3 et 10). Nous avons accéléré la vitesse des réactions par agitation.

c) par hydrolyse ou par interaction entre un produit solide et un anion ou cation en solution.

Nous avons effectué ces réactions à des températures variables, soit à l'ébullition, soit en tubes scellés entre 160 et 200°.

La température élevée permet d'obtenir des réactions rapides, la pression ne jouant qu'un rôle accessoire puisque nous sommes en phase liquide.

Par action d'un cation en solution sur un solide en poudre nous avons effectué des transformations plus ou moins complètes et réalisé des synthèses encore inconnues.

CLASSIFICATION SUIVIE

Nous avons divisé notre exposé en trois parties :

Les arséniates de cuivre.

Les phosphates de cuivre.

Les vanadates de cuivre.

L'inconvénient majeur de cette division est de séparer parfois des séries isomorphes mais celles-ci sont rares et ces minéraux appartiennent généralement à des types de gîtes entièrement différents.

Nous résumons en deux tableaux les correspondances entre ces minéraux. Nous ne citons que les espèces étudiées, en tenant compte des résultats de nos recherches.

ARSÉNIATES	PHOSPHATES	VANADATES
Lindackérite $H_2(Cu, Co, Ni)_5(AsO_4)_4 \cdot 9H_2O$	—	—
Olivénite $Cu_2(AsO_4)(OH)$	Libéthénite $Cu_2(PO_4)(OH)$	—
Erinite $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$	Pseudomalachite $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$	—
Clinoclasite $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$	—	—
—	Cornétite $Cu_3(PO_4)(OH)_3$	—
—	—	Volborthite $Cu_3(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$
Euchroïte $Cu_2(AsO_4)(OH) \cdot 3H_2O$	—	—
Lavendulanite $Na(Cu, Ca)_6(AsO_4)_4 Cl \cdot 4-5H_2O$	Sampléite $Na(Cu, Ca)_6(PO_4)_4 Cl \cdot 4-5H_2O$	—
Tyrolite $Cu_9Ca_2(AsO_4)_4(OH)_{10} \cdot 9-10H_2O$	—	—

ARSÉNATES	PHOSPHATES	VANADATES
Conichalcite $\text{Cu Ca (AsO}_4\text{) (OH)}$	—	Tangéite $\text{Cu, Ca (VO}_4\text{) (OH)}$
Bayldonite $\text{Cu}_3\text{Pb(AsO}_4\text{)}_2\text{(OH)}_2$	—	Vésigniéite $\text{Cu}_3\text{Ba (VO}_4\text{)}_2\text{(HO)}_2$
Duftite α $\text{Cu Pb (AsO}_4\text{) (OH)}$	—	Mottramite $\text{Cu Pb (VO}_4\text{) (OH)}$
Duftite β $(\text{Cu, Ca})\text{Pb(AsO}_4\text{) (OH)}$	—	—
—	Tsumebite $\text{Pb}_2\text{Cu(PO}_4\text{) (OH)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—
—	Veszelyite $(\text{Cu, Zn})_3\text{(PO}_4\text{) (OH)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—
Zeunérite $\text{Cu(VO}_2\text{)}_2\text{(AsO}_4\text{)}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Chalcolite $\text{Cu(VO}_2\text{)}_2\text{(PO}_4\text{)}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	—
Métazeunérite $\text{Cu(VO}_2\text{)}_2\text{(AsO}_4\text{)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Métachalcolite $\text{Cu(VO}_2\text{)}_2\text{(PO}_4\text{)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	—
—	—	Sengiérite $\text{Cu}_2\text{(VO}_2\text{)}_2\text{(VO}_4\text{)}_2\text{(OH)}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

LES ARSÉNIATES DE CUIVRE

Ces minéraux sont généralement considérés comme des raretés; cependant nous estimons que, s'ils n'ont qu'un rôle accessoire en tant que minerais, du moins sont-ils largement répandus dans les gîtes cuprifères; en particulier, tous les gîtes, contenant de l'arsenic dans les minéraux primaires, sont susceptibles de fournir des arsénates de cuivre dans les zones d'oxydation. Leur réputation de minéraux peu communs vient des difficultés de diagnose et nos recherches sur certains gîtes nous ont montré qu'ils étaient fréquents.

Le premier arséniate de cuivre décrit est l'olivénite, signalée en 1786 par Klaproth sous le nom d'arseniksaures Kupfererz, mais bien avant, différents auteurs avaient reconnu l'existence de « malachite » de couleur plus foncée et contenant de l'arsenic. 39 noms différents ont été donnés aux 13 minéraux qui entrent dans le cadre de cette étude et qui sont :

ARSÉNIATES DE CUIVRE.

Euchroïte	: $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
Olivénite	: $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ (Staszycit, leucochalcite).
Erinite	: $\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4$ (Cornwallite).
Clinoclasite	: $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$ (Sidérochalcite, aphanèse).

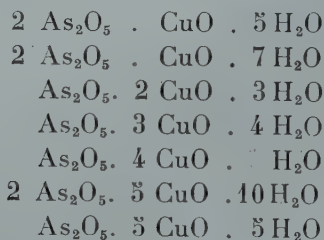
ARSÉNIATES DE CUIVRE ET DE CATIONS DIVALENTS.

Lindackerite	: $\text{H}_2 \cdot (\text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni})_5(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.
Lavendulanite	: $\text{Na}(\text{Cu}, \text{Ca})_6(\text{AsO}_4)_4 \cdot \text{Cl} \cdot 4-5\text{H}_2\text{O}$ (Freirinite).
Tyrolite	: $\text{Cu}_9\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_{10} \cdot 9-10\text{H}_2\text{O}$.
Conichalcite	: $\text{CuCa}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ (Barthite, higginsite).
Bayldonite	: $\text{Cu}_3\text{Pb}(\text{AsO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_2$ (Cuproplumbite, en partie arsentsumebite).
Duftite α	: $\text{CuPb}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ (en partie arsentsumebite).
Duftite β	: $(\text{Cu}, \text{Ca})\text{Pb}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ (Parabayldonite).
Zeunérite	: $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.
Métazeunérite	: $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

LES ARSÉNIATES DE CUIVRE

Il nous a paru intéressant de considérer conjointement les arsénates de cuivre naturels et artificiels; ces derniers ont été étudiés récemment par Guérin, Duc-Maugé et surtout par Mas, dont le travail nous a été fort utile pour préparer des produits bien définis afin de vérifier si certains ne correspondaient pas à des espèces minérales.

Mas admet l'existence des arsénates de cuivre suivants :



Parmi ces composés étaient déjà connues : $\text{As}_2\text{O}_5 . 2 \text{ CuO} . 3 \text{ H}_2\text{O}$ (Debray, 1861; Goguel, 1894), $\text{As}_2\text{O}_5 . 4 \text{ CuO} . \text{H}_2\text{O}$ (Debray, 1861; Friedel, 1876), enfin, le biarséniate pentacuprique de teneur en eau incertaine, avait été préparé par Salikowsky (1868) et Hirsh (1890).

Mas ne cite pas l'arséniate tricuprique anhydre obtenu par Coloriano (1886).

Nous avons laissé de côté les biarsénates monocupriques qui n'étant stables qu'au contact de solutions très acides (71,4 et 61 % d' As_2O_5) n'ont pratiquement aucune chance d'être rencontrés dans un gîte minéral.

ARSÉNIATE BICUPRIQUE TRIHYDRATÉ (A.B.T.)



Ce corps fut obtenu par Debray (1861); Coloriano (1886) et Goguel (1894) l'étudièrent ensuite. Debray opérait par évaporation à 70° d'une solution de carbonate de cuivre dans de l'acide arsénique en excès.

Coloriano laisse déposer l'arséniate à froid ; Goguel abandonne à l'évaporation lente, une liqueur d'acétate de cuivre précipitée par un très léger excès d'acide arsénique. Mas (1949) préconise deux méthodes, l'une est celle de Debray et l'autre est basée sur l'acidification de l'arséniate tétracuprique.

Nous avons essayé toutes ces méthodes et avons obtenu les meilleurs résultats avec celle de Debray modifiée par Coloriano. En effet l'acidification a lieu plus ou moins facilement suivant la taille des cristaux d'arséniate tétracuprique et la méthode de Goguel (qui ne donne pas les concentrations de ses solutions) nous a conduit à un dépôt de biarséniate pentacuprique décahydraté.

Préparation.

Dissoudre 9,2 gr d' As_2O_5 anhydre dans 100 cm^3 d'eau. Ajouter lentement 3,5 gr de malachite fraîchement préparée. Abandonner à la température ordinaire.

Il précipite lentement un corps blanc verdâtre, plus ou moins bien cristallisé (diagr. 2, tabl. I-1) qui est l'arséniate bicuprique trihydraté.

Propriétés physiques.

Ce sel se présente en petits cristaux ou en poudre, d'un vert très clair. La densité des cristaux est de $3,08 \pm 0,01$.

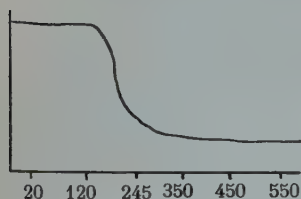
Les cristaux sont biaxes, l'angle d'extinction est de 12° . Le plan des axes optiques se trouve dans le plan d'aplatissement.

$$n_g : 1,690 \pm 0,001. \quad n_p : 1,685 \pm 0,001.$$

Propriétés chimiques.

Comme l'a montré Mas (1949), l'A. B. T. s'hydrolyse directement en arséniate tétracuprique ; cette hydrolyse se fait très facilement à chaud (30 minutes à l'ébullition), plus lentement à froid (quelques jours). Il ne pourra donc être rencontré que tout à fait exceptionnellement dans la nature.

D'après la courbe de déshydratation il se forme à 200° de l'arséniate bicuprique anhydre, la dernière molécule d'eau est perdue entre 200 et 350° et il apparaît alors le pyroarséniate de cuivre $\text{As}_2\text{O}_7\text{Cu}_2$ presque blanc (fig. I-2).



ARSÉNIATE TRICUPRIQUE
TÉTRAHYDRATÉ
 $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{CuO} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

FIG. I-2. — Courbe thermopondérale de l'arséniate bicuprique trihydraté.

Ce corps avait été signalé par Debray qui l'obtenait par action du nitrate de cuivre sur l'arséniate de chaux à 60° . D'après Hirsh (1890) il se forme par action de l'acétate de sodium sur des filtrats provenant de la double décomposition entre le chlorure cuivrique et l'arséniate acide de sodium. Mas (1949), Guérin et Duc Maugé (1952) précisent les conditions requises pour sa préparation et soulignent les difficultés qu'elle présente.

Malgré de nombreux essais, nous n'avons pu réussir à préparer ce corps, bien que ces tentatives nous aient permis d'effectuer la synthèse de $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH}) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, corps qui existe dans la nature sous le nom d'euchroïte et qui n'avait pas été signalé par les précédents auteurs.

Nous avons opéré suivant les méthodes préconisées par Mas, Guérin et Duc-Maugé, celle de Debray conduisant à un corps complexe de formule $2 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{CuO} \cdot x \text{Cl}_2\text{Ca} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ et celle de Hirsh, au biarséniate pentacuprique décahydraté.

a) Méthode de Mas (1949) :

Placer en suspension 2 gr de biarséniate pentacuprique décahydraté (BPD) dans 200 cm^3 d'eau et agiter à froid pendant quatre jours. Laver et sécher.

Nos essais nous ont montré la formation lente de petits cristaux (2 à $3/100$ de mm) de couleur vert émeraude. Isolés par lévigation, ce composé a fourni un diagramme identique à celui de l'euchroïte naturelle (diagr. 1.2, tabl. I-2).

Après 20 jours d'agitation, il s'est formé de l'arséniate tétracuprique monohydraté (olivénite), de l'arséniate tétracuprique tétrahydraté (euchroïte) et il reste du biarséniate pentacuprique décahydraté non transformé. L'arséniate neutre n'est pas apparu.

b) *Méthode de Mas modifiée par Guérin et Duc-Maugé.*

Mettre en suspension 2,44 gr d'hydroxyde de cuivre (préparé suivant la méthode de Péligré (1861) et fournissant un spectre (diagr. 1, tabl. 1) identique à celui du produit utilisé par Mas) dans 4,4 cm³ d'acide arsénique à 33,3 % étendus à 50 cm³ avec de l'eau. Agiter. L'arséniate neutre doit se former après une quinzaine de jours.

Nos essais nous conduisent après un mois d'agitation à un mélange surtout riche en biarséniate pentacuprique décahydraté et en Cu(OH)₂.

Parmi les propriétés de l'arséniate tricuprique tétrahydraté données par Mas (1949), il faut surtout retenir son domaine d'existence très restreint (pH de 2,8 à 3,2) et sa facilité d'hydrolyse en olivénite ; ceci rend sa présence problématique dans les gîtes, pour peu qu'il existe artificiellement.

BIARSÉNIATE PENTACUPRIQUE DÉCAHYDRATÉ (BPD)



Ce sel signalé par Salkowsky (1868) et Hirsh (1890) a été étudié d'une manière très complète par Mas (1949). Nous avons suivi le mode opératoire de cet auteur pour préparer ce composé qui, comme nous le verrons, nous a servi de matière première pour nombre de nos synthèses.

Préparer une solution de 9,2 gr d'anhydride arsénique dans 200 cm³ d'eau. Ajuster le pH à 3 avec de l'ammoniaque diluée. Verser lentement en agitant 100 cm³ d'une solution à 25 % de sulfate de cuivre (SO₄Cu, 5 H₂O). Le pH est continuellement réajusté à 3 avec de l'ammoniaque (afin d'éviter une acidification qui conduirait à l'arséniate bicuprique trihydraté). Filtrer. Laver à l'eau froide et laisser sécher lentement à l'air.

Propriétés.

Le corps, d'un bleu très pâle, est mal cristallisé, son diagramme de Debye-Scherrer montre des raies larges. Sa densité est de $3,13 \pm 0,04$.

Il ne présente aucune forme cristalline discernable mais la parenté de son diagramme avec celui de la lindackerite fibreuse permet de le considérer comme monoclinique.

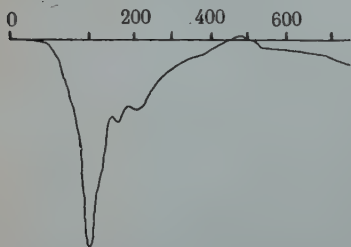


FIG. I-3. — Courbe d'analyse thermique différentielle du biarséniate pentacuprique décahydraté.

Le BPD se déshydrate facilement, il perd 8,6 % d'eau entre 20 et 100° et sa courbe d'analyse thermique différentielle (fig. I-3) présente un pic important à cette température qui correspond à un changement de structure, l'eau res-

tante (8,4 %) s'éliminant entre 100 et 380°.

Des diagrammes de Debye-Scherrer effectués sur du BPD pleinement hydraté, du BPD porté une heure à 80°, et un jour à 100° montrent (tabl. I-3) que le BPD porté une heure à 80° contient les deux phases ; les phénomènes de résonance trouvés dans ces diagrammes indiquent un corps avec une structure lamellaire dont les feuilletts se déshydratent suivant un ordre déterminé ; cette structure explique la tendance de ce composé à absorber d'autres ions, comme nous le verrons en étudiant la lavendulanite.

Mas a montré que le BPD existait à l'état métastable. Son hydrolyse à froid conduit lentement à la formation de l'euchroïte, puis de l'olivénite. L'hydrolyse à chaud se fait, très rapidement en pH acide, mais difficilement en pH alcalin où elle s'effectue seulement après 48 heures de chauffage à 180°.

État naturel.

Le BPD offre un diagramme de Debye-Scherrer très proche de celui fourni par la lindackerite fibreuse qui se trouve à

Joachimstal. Nous reparlerons plus longuement de ce minéral en étudiant la lindackerite.

ARSÉNIATES PENTACUPRIQUES PENTAHYDRATÉ



Ce sel a été signalé par Mas (1949). Par la suite Guérin et Duc-Maugé (1952) en ont précisé les conditions de formation.

Préparation.

Agiter pendant 4 jours, 2 gr de BPD avec 100 cm³ d'une solution d'ammoniaque à 5 gr par litre. Laver à l'eau et sécher sous vide sulfurique.

Propriétés.

Poudre verte, irrésoluble au microscope, le spectre (tabl. 1) est identique à celui obtenu par Mas (1949) (1). La courbe de thermobalance (fig. I-4) montre deux départs successifs d'eau : 5,9 % entre 40 et 140° et 6,1 % entre 140 et 470°.

Contrairement à l'opinion de Mas, ce corps s'hydrolyse pour donner de l'olivénite si l'on opère à pH 5 et à 180° pendant 6 heures (50 mg dans 30 cm³ d'eau).

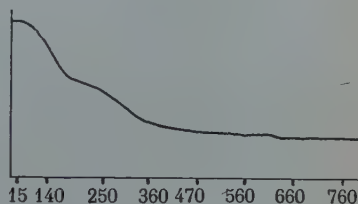


FIG. I-4. — Courbe thermopondérale de l'arséniate pentacuprique pentahydraté.

En présence de bicarbonate de sodium et à un pH de 8, il n'y a pas d'hydrolyse même après 3 jours à 180°.

État naturel.

En considérant la formule, Mas (1949) assimilait ce composé à la cornwallite, mais cette espèce a été discréditée (Berry, 1951) et rattachée à l'érinite $\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4$ dont le diagramme est entièrement différent de celui fourni par l'arséniate pentacuprique.

(1) Nous remercions ici M. le professeur H. GUÉRIN qui nous a communiqué ce diagramme.

ARSÉNIATE TRICUPRIQUE ANHYDRE



Ce composé fut obtenu par Friedel et Sarasin (1876), puis par Coloriano (1886) en attaquant en tube scellé du cuivre métallique par une solution d'acide arsénique, pendant 18 heures, entre 180° et 200°. Ce corps était très bien cristallisé et Goguel (1894) décrit ces cristaux au point de vue optique.

Préparation.

a) à partir du cuivre métallique :

Laisser 18 heures à 180°, 2 gr de cuivre en poudre avec 30 cm³ d'une solution aqueuse de 4,5 gr d'acide arsénique. Il apparaît des cristaux d'un vert bleu foncé, très difficiles à isoler du cuivre.

Nous avons donc refait cette synthèse en laissant pendant 3 jours à 180° réagir l'acide arsénique sur du cuivre en lamelle dont les cristaux sont alors très facilement séparables.

b) à partir de la malachite :

Attaquer pendant 24 heures à 180° en tube scellé, 2mM de malachite par 30 cm³ d'une solution concernant 1 gr d'anhydride arsénique.

Il se forme une poudre verte qui donne le diagramme de l'arséniate neutre (diagr. 4, tabl. I-4). Cette méthode qui ne donne pas de bons cristaux a l'avantage de fournir le corps sans qu'il soit nécessaire d'effectuer une séparation.

Propriétés.

La couleur varie suivant la grosseur des cristaux et le mode d'attaque; avec le cuivre, nous obtenons un produit bleu vert foncé, et avec la malachite, une poudre vert jaspé. La poussière est bleu vert très pâle. La densité est de :

$$5,06 \pm 0,05.$$

Biaxe négatif : $2V = 64^\circ$; $n_g = 1,93 \pm 0,01$ bleu

$n_m = 1,87 \pm 0,01$ gris vert; $n_p = 1,80$ calculé; fortement pléochroïque.

Le composé obtenu par attaque de la malachite contient 0,7 % d'eau qui disparaît à 150° , il s'agit d'eau de capillarité; l'analyse conduit bien à un corps de formule $(\text{AsO}_4)_2 \text{Cu}_3$.

Ce sel s'hydrolyse, lentement: après 48 heures à 180° , il est entièrement transformé en olivénite.

État naturel.

Frondel (1931) considère que Coloriano a effectué la synthèse de la clinoclasite, or, Coloriano (1886) dit « Je rattache à cet arséniate, l'étude d'un autre arséniate qui existe dans la nature, l'aphanèse (clinoclasite) », dont il détermine la formule.

Le composé $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ n'existe pas à l'état naturel, mais il n'est pas impossible qu'il soit un jour mis en évidence, sa stabilité en présence d'eau étant comparable à celle de la tyrolite ou de l'euchroïte.

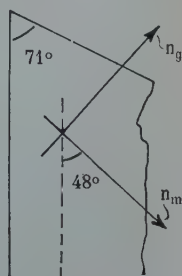
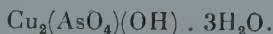


FIG. 1-5. — Arséniate tricuprique. Propriétés optiques.

EUCHROÏTE.



Décrite par Breithaupt (1823), cette espèce qui appartient à l'hémiédrie sphénoïdale du système orthorhombique est actuellement bien connue, nous avons pu en réaliser la synthèse et par là même préciser ses conditions de gisement. La méthode suivie pour obtenir ce corps a déjà été exposée p. 18, signalons cependant que d'autres essais nous ont donné des résultats plus rapides, en utilisant quelques cristaux comme germes.

Propriétés du produit de synthèse:

L'euchroïte artificielle se présente en poudre microcristalline, vert émeraude, les cristaux atteignent $1/4$ de mm de

longueur sur 2/100 de mm d'épaisseur, son diagramme est identique à celui fourni par l'euchroïte naturelle de Liebethen (diagr. 5, tabl. I-1).

Les cristaux brillants sont allongés suivant $[100]$, ils ressemblent étroitement à certains cristaux d'olivénite, présentant les faces 110.

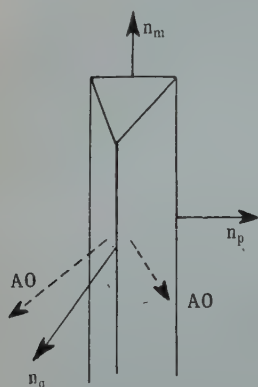


FIG. I-6. — Euchroïte.
Propriétés optiques.

Optique :

Bleu vert en lumière transmise, faiblement pléochroïque. Biaxe positif $2V = 28^\circ$. Extinction droite, forte dispersion. $n_g = 1,712$: $n_m = 1,703$ $n_p = 1,701 \pm 0,002$.

Densité :

Nous avons mesuré la densité du produit de synthèse et de l'euchroïte naturelle de Liebethen.

Euchroïte de Liebethen : $3,46 \pm 0,001$

Euchroïte artificielle : $3,47 \pm 0,001$, ce qui est en très bon accord avec la densité calculée de 3,45 (Berry, 1954).

Propriétés chimiques.

Analyse quantitative : Méthode suivie (Park, 1940).

Dissoudre le produit anhydre dans 10 cm³ d'eau et 4 cm³ d'acide nitrique, ajouter 10 cm³ d'eau et 4 cm³ d'acide sulfurique. Laisser refroidir. Ajouter 50 cm³ d'eau et 2 gr d'acide tartrique. Électrolyse sous 0,8 A et 2,2 V. Ensuite neutraliser le filtrat par l'ammoniaque 1/1 diluer à 200 cm³. Ajouter 20 cm³ d'acide chlorhydrique. Saturer avec l'anhydride sulfureux. En éliminer l'excès, puis saturer par l'hydrogène sulfuré pour obtenir le sulfure arsénieux. Dans le filtrat, après avoir éliminé l'hydrogène sulfuré, doser le phosphore en phosphate ammoniacomagnésien.

Résultats : 1° Euchroïte. Liebethen. Hongrie. Prise : 300 mg, $d = 3,46$.

2° Euchroïte artificielle, n° 169. Prise : 165 mg, $d = 3,4$

3° Composition théorique pour $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH}) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

	1°	2°	3°
CuO.....	47,3	47,2	47,21
As ₂ O ₅	31,1	34,0	34,09
P ₂ O ₅	2,5	—	—
H ₂ O.....	18,8	18,7	18,70
Ins.	0,1	—	—
	<u>99,8</u>	<u>99,7</u>	<u>100,00</u>

Déshydratation :

Nous avons effectué cette étude sur de l'euchroïte naturelle, la courbe montre la perte de 2 H₂O entre 60 et 210°, ensuite perte d'un H₂O entre 230 et 280°, le produit, vert olive foncé, très brillant, fournit le diagramme de l'olivénite ; la dernière molécule d'eau s'élimine à 550°.

Stabilité.

L'euchroïte naturelle ou artificielle se transforme en olivénite en présence d'eau, nous

avons opéré soit au bain-marie (5 jours) soit en tube scellé (5 heures) le pH de l'eau étant de 5,4.

Sa rareté dans la nature (elle n'est connue que dans un seul gîte) peut s'expliquer par sa difficulté d'obtention (elle se forme uniquement à partir de biarséniate pentacuprique décahydraté placé dans des conditions de pH assez étroitement défini) et par ses possibilités de transformation en olivénite.

État naturel.

L'euchroïte se présente en assez gros cristaux (atteignant 1 cm) dans les fissures d'un schiste à séricite, limonitisé, du

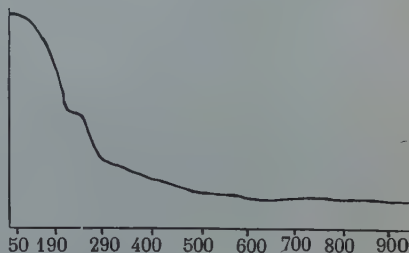


FIG. 1-7. — Courbe thermopondérale de l'euchroïte de Libethen.

gîte de Liebethen en Hongrie. Elle est accompagnée d'olivénite en paramorphoses à la surface ou dans les fissures de l'euchroïte.

OLIVÉNITE.



Cette espèce qui est la plus commune de toutes celles que nous avons étudiées est relativement bien connue. Cependant une incertitude existe encore pour son groupe spatial, en effet Heritsch (1937) et Berry (1951) considèrent qu'il s'agit de l'holoédrie orthorhombique, alors que Richmond (1940) trouve radiocristallographiquement l'hémiédrie sphénoïdale et par des mesures goniométriques sur des cristaux de Tintic, Utah, une hémiédrie pyramidale. Les diagrammes de poudre de l'olivénite et de l'adamite étant identiques aux différences paramétriques près, notons que M'Rose (1949) n'a pas pu déceler la piézoélectricité de l'adamite; nous avons pu cependant obtenir une faible réponse avec l'olivénite du Cap Garonne et avec celle de Tsumeb. Il faudrait disposer de plus gros cristaux pour acquérir une certitude.

Synthèses et propriétés chimiques.

L'olivénite synthétique a été obtenue par différents auteurs :

- Debray (1861) hydrolyse en tube scellé l'arséniate tricuprique hydraté (?);
- Friedel et Sarasin (1879) font réagir l'acide arsénique sur le carbonate de cuivre;
- Coloriano (1886) hydrolyse à 180° l'arséniate bicuprique trihydraté;
- Klumpp (1937) attaque à chaud l'oxyde de cuivre par une solution d'acide arsénique.

Mas (1949) montra que tous les arséniates avec un rapport stœchiométrique $\text{Cu}/\text{As}_2\text{O}_5$ inférieur à 4, se transforme par hydrolyse dans l'eau bouillante en olivénite.

Il prépare ce composé par la méthode suivante :

verser une solution de sulfate de cuivre 1,5 M dans une quantité égale d'arséniate trisodique en solution M, il précipite immédiatement un sel complexe bleu, qui s'hydrolyse après quelques minutes d'ébullition en formant un produit blanc verdâtre, lourd qui se dépose rapidement. Filtrer: Laver à l'eau bouillante et sécher à 110°.

Nous avons préparé l'olivénite par cette méthode, mais au cours de nos essais de synthèse d'autres arséniate, nous l'avons fréquemment obtenue dans des conditions très différentes :

a) *par oxydation lente d'arséniosulfures de cuivre*, dans notre appareil à circulation continue. La lavendulanite accompagne l'olivénite;

b) *par action de l'eau sur des arséniate de cuivre naturels et artificiels* :

1. — licroconite $\text{Cu}_2\text{Al}(\text{AsO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, avec alumine amorphe ;
2. — lindackérite ;
3. — lavendulanite ;
4. — chalcophyllite: $\text{Cu}_{18}\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{27} \cdot 33 \text{H}_2\text{O}$, avec un produit non identifié ;
5. — euchroïte ;
6. — tyrolite ;
7. — arséniate pentacuprique pentahydraté ;
8. — arséniate tricuprique biammonié ;

c) *par action à 180° d'une solution cuprique sur différents arséniate* :

1. — haïdingérite $\text{AsO}_4\text{CaII} \cdot \text{H}_2\text{O}$, en présence d'un excès de nitrate de cuivre ;
2. — mimétite $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ traité par un fort excès de sulfate de cuivre pendant 5 jours ;
3. — duftite $\alpha \text{PbCu}(\text{AsO}_4)\text{-OH}$, dans les mêmes conditions que la mimétite.

Par contre, nos essais tendant à transformer l'olivénite en conichalcite par action d'un très fort excès de Cl_2Ca ou en

libéthénite par le phosphate acide de sodium, se sont révélés négatifs.

Nous avons effectué la synthèse d'une *cuproadamite riche en zinc*, formant un terme intermédiaire de la série adamite-olivénite, en faisant réagir 10 mM ⁽¹⁾ d'arséniate de sodium avec 7 mM de sulfate de cuivre et 7 mM de sulfate de zinc; il se forme ainsi un corps très finement cristallin de couleur gris vert clair; l'analyse effectuée sur ce produit montre un rapport $\text{Cu/Zn} = 1,6$. Les spectres des différents produits de synthèse montrent un accroissement régulier du volume de la maille en allant de l'olivénite vers l'adamite, ce fait joint aux résultats des analyses effectuées sur des produits naturels (Guillemin, 1952) montre bien l'existence d'une série isomorphe complète entre les composés cuprifères et zincifères.

De même, nous avons réalisé une *libéthénite arsénifère* contenant 15,7 % de P_2O_5 . Il existe donc aussi une série entre l'olivénite et la libéthénite.

Des essais tentés en présence d'une forte proportion de fer n'ont jamais montré la possibilité d'un remplacement du cuivre par le fer.

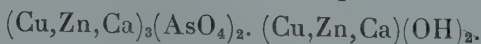
Déshydratation :

L'olivénite perd une molécule d'eau à 500°.

Synonymes.

Nous avons déjà montré dans un travail antérieur (1951) que la « leucochalcite », espèce considérée comme ayant pour formule $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ n'était en réalité que de l'olivénite fibreuse, riche en eau d'adsorption.

L'examen d'un spécimen de « staszicite » (Morozewicz, 1918) nous a révélé qu'il s'agissait d'olivénite; cet échantillon d'origine certaine (n° S 80, L.M.S.P.) provient du gîte de Medzianka près de Kielce, Pologne. La « staszicite » était considérée par Morozewicz comme une espèce de formule :



(1) mM = millimolécule.

Fron del (1951) la rattachait à la conichalcite, en soulignant cependant que cette identité n'avait pas été démontrée d'une manière rigoureuse.

Le minéral en notre possession apparaît essentiellement formé d'azurite recouverte d'une croûte externe de malachite, présentant en surface de petites formations très finement cristallines, parfois mamelonnées, de couleur vert pomme pâle dont le diagramme de poudre montre les raies d'une olivénite zincifère (diagr. 8, tabl. I-1), ce qui est confirmé par la micro-analyse qualitative que nous avons pu, seule, effectuer. Cette olivénite zincifère s'est formée par oxydation d'une tennantite zincifère qui avait reçu le nom inutile de « medziankite ».

Gisements.

L'olivénite se trouve dans de nombreux gîtes, car elle se forme par oxydation des cuivres gris. Nous ne citerons donc que les nouvelles localités pour la France et l'Union Française.

Nous possédons dans la collection du Laboratoire, un spécimen d'olivénite avec pharmacosidélite (n° 78 O) étiqueté Vaulry, Haute-Vienne et provenant de la collection Barret (1912). Le minéral s'y présente en cristaux vert noir de 1 à 2 mm de longueur sur 1 mm d'épaisseur, il faut cependant signaler que Didier (1926) ne mentionne pas l'olivénite parmi les espèces limousines.

De même un autre spécimen, n° 1020 O, montre l'olivénite en cristaux aplatis avec malachite et cuprite, il provient de Djoué, Congo français.

Nous avons déterminé l'olivénite dans de nombreux gisements :

a) avec érythrine et pharmacolite, aux *Chalanches*, près d'*Allemont*, *Isère*, où elle se présente en petites aiguilles vert olive;

b) dans le gîte de *Chalameyrourx*, *Puy-de-Dôme*, elle forme des croûtes cristallines avec de la malachite et de l'azurite sur un poudingue quartzeux;

c) Béhier (1943) décrit la libéthénite de la *Verrière*, Les

Ardillats, Rhône ; comme nous avons remarqué que la pseudo-malachite de cette mine était en réalité de l'érinite, nous avons examiné cette libéthénite, qui est une olivénite phosphatée, certains cristaux sont parfaitement formés, allongés suivant $[010]$ ils possèdent les faces 110, 111. Ils accompagnent l'érinite

d) *Hassian ed Diab, Maroc.*

Dans ce gisement très riche en arséniates, l'olivénite se présente sous différents aspects ; rare en petits cristaux vert olive brillant, elle est par contre fréquente sous une forme massive, qui n'avait été signalée qu'à Tsumeb ; elle forme une partie importante des spécimens et peut être considérée comme un minéral. Cette olivénite massive remplace les minéraux primaires, son aspect est résineux ou terreux avec une teinte variant du noir au vert olive sale et une cassure conchoïdale, elle est parfois mélangée à des hydroxydes de fer ; les espèces qui l'accompagnent sont dans l'ordre d'apparition : la tyrolite, la clinoclasite, la conichalcite, l'azurite, la malachite et enfin des cristaux de gypse.

e) *Touna n'Aïtou Ahmed, Tunisie.*

L'olivénite forme un feutrage de fines aiguilles olive clair dans les fissures d'un quartz filonien avec chalcoppyrite, cuivre gris, azurite et malachite.

f) *Djebel Ouenza, Algérie*

Le minéral en très fins cristaux aciculaires vert d'eau se trouve avec azurite, conichalcite et malachite dans les cavités d'une limonite.

g) *Oued Mahisser, Tunisie.*

Associée à la tyrolite, elle apparaît en petites masses mamelonnées, très semblables à l'érinite ; ce faciès est nouveau pour l'olivénite, ces formations étant translucides et ne montrant aucune trace de structure rayonnée.

h) *Rhar el Anz., Maroc.*

Dans ce gîte, l'olivénite se trouve en petites aiguilles vert olive avec azurite et malachite.

i) *Belouache, Tunisie.*

L'olivénite apparaît en fins cristaux aciculaires vert d'eau, avec azurite et malachite sur une gangue limonitique.

j) *Ounein, filon 1, Maroc (cf. p. 34).***ÉRINITE.**

Ce minéral fut décrit par Haidinger (1828), son étude fut reprise partiellement au cours du XIX^e siècle. Larsen donna ses propriétés optiques (1921), enfin Berry (1951) montra son identité avec la cornwallite et précisa ses propriétés : monoclinique, $C_{2h}^5 - P_{21/a}$. $a = 17,61$, $b = 5,81$, $c = 4,60$ Å, $\beta = 92^\circ 15'$.

L'érinite est isomorphe de la pseudomalachite $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$.

Nous avons cherché au cours de cette étude à compléter certaines données sur cette espèce.

Propriétés chimiques.

Nous avons trié 90 mg de produit pur, provenant du spécimen de « cornwallite » n° 375, ce minéral en masses mamelonnées, à cassure conchoïdale et éclat vitreux, a une densité de 4,11. L'analyse en fut effectuée comme pour l'euchroïte, avec dosage préalable de la silice.

1° Érinite, n° 375.

2° Composition théorique pour l'érinite.

3° Composition théorique pour la pseudomalachite.

	1°	2°	3°
CuO.....	58,8	59,94	69,09
As ₂ O ₅	17,6	34,63	—
P ₂ O ₅	13,6	—	24,65
SiO ₂	1,1	—	—
H ₂ O +	8,7	5,43	6,26
	<u>99,8</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Cette analyse nous montre qu'il doit exister une série iso-

morphe entre la pseudomalachite et l'érintite. L'excès d'eau et la densité trop faible proviennent de la texture colloforme. Cependant, si dans notre analyse nous ne considérons que les rapports $\text{CuO-P}_2\text{O}_5\text{-As}_2\text{O}_5$, nous trouvons 9,88 CuO pour 1 ($\text{As}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$), ce qui correspond bien à la formule théorique

Stabilité et synthèse.

L'érintite ne se transforme pas par action de l'eau. Nous avons eu de grandes difficultés à obtenir artificiellement ce minéral. Tous nos essais de reproduction par action d'acide arsénique sur un excès de malachite ou d'azurite ne nous ont conduit qu'à l'olivénite; cependant comme nous avons obtenu la pseudomalachite en effectuant ces attaques en présence de bicarbonate de sodium, nous avons opéré de même et avec succès.

Attaquer 250 mg de malachite par 60 mg d'anhydride arsénique dissous dans 30 cm³ d'eau, ajouter 1 gr de bicarbonate de sodium. Sceller le tube et le porter trois jours à 180°.

Nous avons obtenu un mélange de malachite non attaquée, d'érintite et de silicate amorphe de cuivre, le diagramme de Debye-Scherrer (tabl. I-2) bien que flou, montre cependant nettement les raies de l'érintite. Celle-ci se présente en petites formations globulaires vert jaune, d'indice moyen 1,85, à la surface du silicate de cuivre.

Il apparaît donc qu'en milieu fortement basique, l'attaque de la malachite par des solutions arsenicales provoque la formation de l'érintite de préférence à l'olivénite, il est remarquable que, comme dans la nature, l'érintite est associée à des silicates de cuivre, ce qui prouve bien l'action d'un pH alcalin. L'érintite doit pouvoir se former à partir de l'olivénite, car nous avons observé sur un spécimen de Tintic, Utah, des pseudomorphoses de cette espèce en érintite.

Synonymes.

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, Berry (1951) a montré l'identité entre l'érintite et la cornwallite. Il propose d'aban-

donner le nom d'érinite pour celui de cornwallite en se basant sur le fait que c'est plutôt un minéral de Cornouailles que d'Irlande. Nous pensons qu'il est préférable de conserver le nom d'érinite qui a entière priorité (Haidinger, 1828) sur la cornwallite (Zippe, 1847). La composition chimique donnée par Haidinger est exacte et d'autre part nombre de « cornwallite » doivent être en réalité des termes de passage vers la pseudomalachite.

Gisements.

Nous ne citerons que les gîtes où nous avons déterminé ce minéral.

a) *La Verrière, les Ardillats, Rhône.*

L'érinite phosphorée forme l'ensemble des spécimens de pseudomalachite décrits par Behier (1943). Elle se présente en petites formations mamelonnées d'un vert malachite brillant dont l'épaisseur peut dépasser 1mm, elle est accompagnée d'olivénite, de bayldonite et de différents autres minéraux oxydés de cuivre et de plomb.

b) *Anozel, Vosges.*

Ce gîte pratiquement oublié ⁽¹⁾ est fort intéressant par le nombre élevé d'espèces rares qu'il contient. C'est un gîte d'imprégnation dans un grès permien situé à la base du Trias, les espèces reconnues sont : malachite, azurite, duftite α et β , mimétite, bayldonite, érinite, mottramite, conichalcite, barytine, silicate de cuivre amorphe. L'érinite y est fréquente en croûtes mamelonnées d'un vert franc.

c) *Bou Skour, Maroc (spe. ECPA 35).*

L'érinite se présente dans ce gisement intimement liée à la conichalcite, elle forme des croûtes vert jaune à la surface du quartz.

d) *Boko-Songho, Congo français.*

L'érinite est, là aussi, mélangée à la conichalcite, elle appa-

(1) Nous remercions ici encore une fois, M. GEFFROY qui a pratiquement redécouvert ce gîte et nous en a donné les premiers spécimens.

raît en petits globules, d'un vert brillant dans une limonite terreuse. Soulignons cette liaison étroite avec la conichalcite qui se forme aussi dans des milieux de pH alcalin.

e) *Chouichia, Tunisie.*

L'érinite s'y trouve en formations rayonnées d'un bleu vert pâle, très riche en silice; elle est accompagnée de conichalcite.

f) *Ounein, filon 1, Maroc.*

Nous retrouvons dans ce gîte, l'olivénite massive de Hassia et Diab, elle est recouverte d'érinite en croûtes mamelonnées finement cristalline, vert malachite. Nous rencontrons ensuite une seconde génération d'olivénite bien cristallisée et enfin celle de l'azurite.

CLINOCLASITE



La clinoclasite, décrite en 1801 par Karsten sous le nom de « strahliges Olivenerz » est actuellement parfaitement définie

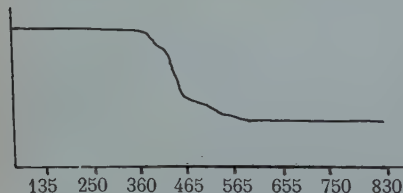


FIG. I-8. — Courbe thermopondérale de la clinoclasite.

grâce aux travaux de Berthier (1946). Cette espèce est stable en présence d'eau.

Nous avons déjà souligné que contrairement à l'opinion de Frondel (1951) Coloriano n'en avait pas effectué la synthèse.

La courbe de déshydratation obtenue à la thermobalance, montre qu'elle perd son eau à partir de 350° et que la déshydratation est complète à 565° (fig. I-8).

Gisements.

a) *Rhar El Anz, Maroc.*

La clinoclasite apparaît dans ce gisement en cristaux, dépassant pas 3/10 de mm et présentant la couleur bleu vert foncé très caractéristique de cette espèce.

b) *Oum Lil, Bou Azzer, Maroc.*

Les petits cristaux de clinoclasite sont aplatis perpendiculairement au clivage parfait (001).

c) *Filon VI, Hassian ed Diab, Maroc.*

La clinoclasite s'y trouve en certaine quantité, elle est surtout concentrée au voisinage immédiat de masses amorphes, brun rougeâtre foncé avec cassure résineuse, qui sont formées par un mélange intime d'olivénite et de limonite. La clinoclasite apparaît en filonnets à structure lamellaire de couleur bleue caractéristique, elle a été recouverte par de la conichalcite en croûtes mamelonnées. La clinoclasite lamellaire peut aussi se trouver sur la gangue quartzeuse avec de la malachite.

TRICHALCITE : TYROLITE OU LANGITE

La trichalcite avait été décrite par Hermann (1858) comme l'arséniate neutre pentahydraté de cuivre : $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ il l'avait reconnu sur un spécimen de cuivre gris venant de la mine de Turginsk dans les environs de Beresowsk. C'était un minéral vert, ressemblant à la tyrolite, mais ne contenant pas de CO_2 . En 1921, Larsen étudie les propriétés optiques de ce minéral, que Shannon (1922) décrit comme produit d'oxydation d'un minerai contenant chalcoppyrite et mispickel, venant de Liberal King Mine, Shoshone Co., Utah.

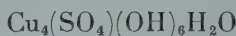
En 1940, Wolfe donne les constantes radiocristallographiques de la trichalcite de Turginsk ; Berry (1948) étudiant la tyrolite, remarque la presque complète identité entre les résultats de Wolfe et les siens, ce qui l'amène à considérer que la trichalcite serait de la tyrolite.

Nous avons en notre possession un spécimen de trichalcite de Turginsk. Ce spécimen (n° 124, Utkinskoi Rudnick, Beresowsk, Collection Adam L. M. S. P.) très petit, montrait sur un quartz porté, des rosettes lamellaires, correspondant bien à la description d'Hermann.

Nous avons pu recevoir de l'United State National Mu-

seum⁽¹⁾ un fragment du spécimen original décrit par Shanno U. S. N. M., 95, 669) montrant les cristaux maclés pseudo hexagonaux, bleu vert, avec éclat perlé, décrits par l'auteur.

Le minéral de Turginsk nous donna un diagramme (tabl. I-4) identique à celui fourni par la tyrolite, mais celui de l'Uta ne correspondait à aucun arséniate de cuivre connu, une micro analyse qualitative, nous montra que le minéral ne contenait pas d'arsenic et était un sulfate de cuivre. Le diagramme est identique à celui fourni par un spécimen de langite



de Saint-Just, Cornwall (La 53-115 L. M. S. P.)⁽²⁾.

Comme il est assez rare de trouver une telle suite d'erreurs pour une espèce minérale, nous allons résumer en un tableau les propriétés données par les auteurs pour ces minéraux :

Tyrolite	Trichalcite Turginsk	Trichalcite Shoshone	Langite
orthorhombique Pmma	orthorhombique		orthorhombique
$a = 10,50 \text{ \AA}$	$a = 10,34 \text{ \AA}$		
$b = 54,71$	$b = 26,9$		
$c = 5,59$	$c = 5,57$		
$d = 3,27$			$d = 3,50$
biaxe	biaxe	biaxe	biaxe
$2V = 36^\circ$	$2V$ grand	$2V$ grand	$2V = 66-104^\circ$
$n_p = 1,691$	$n_p = 1,67$		$n_p = 1,654$
	$n_m = 1,686$	$n_m = 1,688$	$n_m = 1,713$
$n_g = 1,703$	$n_g = 1,698$	faible biréfr.	$n_g = 1,722$
	maclée	maclée	maclée
clivage 001		clivage 001	clivage 001

Les indices, pour la tyrolite, sont ceux mesurés par nous. Larsen ayant trouvé des chiffres différents, comme nous le verrons au cours de l'étude de cette espèce. L'examen de ce tableau nous montre le processus des erreurs de détermination. Nous avons recherché le calcium, l'anhydride carbonique et

(1) Nous tenons à remercier ici bien vivement M. G. SWITZER et M^{lle} M. J. MROSE pour cet envoi qui nous a permis de mener à bonne fin ce travail.

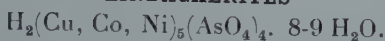
(2) L. M. S. P. : Collection du laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne.

sulfurique dans la « trichalcite » de Turginsk, la réaction est nette pour CaO et pour SO_3 mais faible pour CO_2 , la densité du minéral est de $3,20 \pm 0,03$.

Nous considérons donc qu'il faut discréditer complètement l'espèce « trichalcite » il n'existe pas actuellement d'arséniate neutre de cuivre, naturel.

ARSÉNIATES DE CUIVRE ET DE CATIONS DIVALENTS

LINDACKÉRITES



Cette espèce a été décrite par Vogl (1853) et dénommée par Haidinger dans une note de rédaction suivant cette description ; Vogl lui avait attribué la formule :



Larsen (1921) étudia ses propriétés optiques.

Ce minéral était très imparfaitement décrit ; une étude complète nous révéla qu'il s'agissait en réalité d'un arséniate acide de cuivre, fait intéressant puisqu'on ne connaît qu'un autre arséniate acide naturel, la schulténite $\text{HPb}(\text{AsO}_4)$.

Matériel.

Spécimens étudiés fournissant des diagrammes de Debye-Scherrer identiques à celui obtenu avec un fragment du spécimen original⁽²⁾ (Diagr. 3, tabl. I-3).

1° Lindackérite, lavendulane et érythrite, Joachimstal, n° 104 116 (M. N. H. N.)⁽¹⁾.

2° Lindackérite, Joachimstal, Bohême, n° 106 611 (M. N. H. N.).

3° Lindackérite, Joachimstal, n° 54 391 (M. N. H. N.).

4° Lindackérite, Joachimstal, n° 99 978 (M. N. H. N.).

5° Lindackérite, Joachimstal, n° Li. 53 331 (L. M. S. P.).

6° Lindackérite et Lavendulane, Joachimstal, n° 99 706 (M. N. H. N.).

(1) Nous tenons à remercier M. le professeur MACHATSCHKI qui nous a aimablement procuré ce spécimen.

(2) M. N. H. N. : Collection du Muséum National d'Histoire Naturelle.

7° Lindackérite, Joachimstal, n° LIND. 5 (L. M. S. P.).

8° Lindackérite, Joachimstal, n° 383 (L. M. S. P.).

Sur ces divers échantillons la lindackérite était toujours accompagnée de lavendulane. Le spécimen n° 1, présentait les meilleurs cristaux et le spécimen n° 7 nous a fourni une quantité suffisante du minéral pour en effectuer une analyse

Faciès. Propriétés physiques.

Les cristaux très petits et formés par des empilements de lamelles ne nous ont permis aucune mesure goniométrique; cependant, nous avons pu obtenir les paramètres de la maille en étudiant au rétigraphe, un solide de clivage. (2/10 sur 1/10 de mm).

Monoclinique. Les paramètres sont les suivants :

$$a = 3,95 \text{ \AA} ; b = 8,02 \text{ \AA} ; c = 6,277 \text{ \AA} ; \beta = 100^{\circ}30'.$$

$$a : b : c = 1,241 : 1 : 0,782.$$

Les empilements cristallins atteignent 3/4 de mm., ils ont l'aspect de cristaux lenticulaires de gypse, l'aplatissement étant perpendiculaire au clivage (010).

La lindackérite forme souvent des rosettes cristallines de agrégats mamelonnés ou des croûtes amorphes, elle présente

parfois un aspect satiné, provenant d'un mélange intime avec sa variété fibreuse.

Trois clivages : (010) parfait et très facile, (100) et (001) faciles, cassure conchoïdale, fragile. La dureté sur la face de clivage est comprise entre 2 et 3.

La densité est de : $3,27 \pm 0,02$.

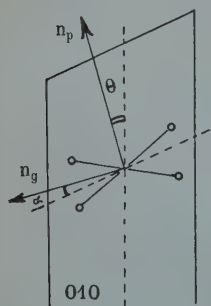


FIG. I-9. — Lindackérite. Propriétés optiques. ($\theta = 20^{\circ}$, $\alpha = 14^{\circ}$).

Propriétés optiques.

Couleur variable du blanc légèrement teinté de vert au vert d'eau ou à un vert bleu très clair. Poussière incolore, éclat vitreux translucide à transparent.

Cristaux incolores en lumière transmise : non pléochroïque
Biaxe positif. $2V = 68^{\circ}$.

Extinction oblique. $\theta = 20^\circ$.

Biréfringence : 0,075.

Les indices de réfraction sont :

$n_p = 1,627$; $n_m = 1,659$; $n_g = 1,729$.

Propriétés chimiques.

Nous avons effectué des analyses qualitatives microchimiques pour vérifier la présence du cobalt et du nickel dans cette espèce :

- N° 1 : Ni, Co dosables ; CaO , $\text{SO}_3 = \text{O}$.
- N° 2 : Ni, dosable ; Co traces ; CaO , $\text{SO}_3 = \text{O}$.
- N° 3 : Ni, Co dosables.
- N° 4 : Ni, Co traces.
- N° 6 : Ni, Co dosables ; CaO , $\text{SO}_3 = \text{O}$.
- N° 7 : Ni, Co dosables ; CaO $\text{SO}_3 = \text{O}$.
- N° 8 : Ni, Co, faibles traces.

Nous nous apercevons donc que le nickel et le cobalt ne sont pas en proportions constantes dans la lindackérite ; de plus l'absence de l'ion sulfurique montre une importante erreur dans l'analyse de Lindacker, erreur qui provient sans doute d'un mélange avec du gypse, fréquent dans la paragenèse de ces minéraux.

Analyse quantitative :

Nous avons pu obtenir 175 mg de lindackérite provenant du spécimen n° 5, la seule impureté est la variété fibreuse (moins le 5/1000^e). Nous avons opéré avec une méthode semi-micro-analytique.

Le cuivre est dosé par microélectrolyse avec l'appareil de Pregl. en modifiant la méthode de Park (1940).

Dissoudre le minéral dans 1 cm³ d'eau avec 0,4 cm³ d'acide sulfurique et 0,4 cm³ d'acide nitrique, diluer à 7 cm³. Ajouter 0,2 gr d'acide urtrique. Électrolyser 3 heures à froid sous 2,5 V. Laver rapidement avec les précautions habituelles. Sécher. Peser le cuivre.

Après avoir ajouté de l'eau de brome pour oxyder le fer : neutraliser la solution par l'ammoniaque au-demi, séparer le précipité d'hydroxydes, calciner et le peser. Amener le volume du filtrat à 20 cm³. Ajouter cm³ d'acide chlorhydrique et saturer avec l'anhydrique sulfureux dont

l'excès est éliminé au bain-marie. Chauffer en-dessous de l'ébullition. Saturer avec l'hydrogène sulfuré. Après dissolution du sulfure dans l'ammoniaque, le reprécipiter, laver, sécher et peser.

Neutraliser le filtrat par l'ammoniaque, passer en milieu acétique. Saturer par l'hydrogène sulfuré. Laisser reposer au bain-marie jusqu'à complète précipitation; après lavage, redissoudre les précipités de sulfure de cobalt et de nickel dans l'eau régale. Diviser en deux volumes, sur l'un doser le nickel par la diméthylglyoxime et sur l'autre le cobalt par le cobaltinitrite de potassium.

Résultats :

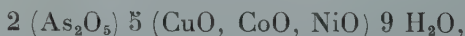
1° Lindackérite, Joachimstal., Vogl. 1853.

2° Lindackérite, Joachimstal., $d = 3,27$.

3° Même analyse recalculée à 100 après déduction des impuretés.

CuO	36,34	34,5	34,6	0,435	} 0,489 = 5,
CoO	—	2,3	2,3	0,034	
NiO	16,15	1,5	1,5	0,020	
As ₂ O ₅ . . .	28,58	44,4	44,6	0,194	= 2
Fe ₂ O ₃ . . .	2,90 (FeO)	0,2	—		
SO ₃	6,44	0	—		
H ₂ O	9,32	16,9	17,0	0,944	= 9,
	<u>99,73</u>	<u>99,8</u>	<u>100,0</u>		

Nous pouvons donc admettre soit :



soit $2 (\text{As}_2\text{O}_5) \ 5 (\text{CuO}, \text{CoO}, \text{NiO}) \ 10 \text{H}_2\text{O}$. Dans le premier cas, nous avons $Z = 0,96$ et densité calculée = 3,39, alors que dans le second, $Z = 0,94$ et la densité = 3,46. Il nous semble préférable d'adopter une formule avec 9 H₂O, la lindackérite pouvant facilement retenir de l'eau d'adsorption.

Déshydratation :

De 30 à 80° : 8,7 % H₂O (48 heures).

De 80 à 110° : 0,7 % — (48 heures).

De 110 à 150° : 4,1 % — (48 heures).

De 150 à 250° : 2,2 % — (5 heures).

De 250 à 450° : 0,8 % — (5 heures).

La lindackérite est complètement déshydratée à 450° et elle a alors une teinte vert olive foncé. Il y a un changement de structure à 80° comme le montre l'examen du diagramme de Debye-Scherrer (diagr. 6, tabl. 3).

Stabilité. Synthèse.

La lindackérite s'hydrolyse facilement (une heure à 180°) en olivénite, cette instabilité peut expliquer sa rareté dans les gîtes.

Nous avons vivement tenté d'obtenir la lindackérite, en effectuant la synthèse du biarséniate pentacuprique décahydraté ou de l'arséniate bicuprique trihydraté en présence de cobalt ou de nickel.

Gisement.

La lindackérite n'est connue que dans d'anciens travaux de la mine Elias à Joachimstal, Bohême, elle se trouve avec de nombreux produits d'oxydation sur une gangue siliceuse renfermant nickeline, smaltine, galène, bismuth natif ou bien sur les schistes de l'éponte.

Le spécimen n° 1 présente un grand nombre de minéraux oxydés ; sur la gangue schisteuse, il se forme une croûte amorphe contenant arsenic et cuivre, de couleur bleu pâle ; puis apparaissent la lindackérite, la lavendulanite et l'érythrine sans pouvoir préciser leur ordre d'apparition ; le même échantillon montre encore de la zippéite, de la métazeunérite, de la ganomatite et de la brochantite. Dans le spécimen n° 8 nous trouverons avec la lindackérite et la lavendulanite, de la cuproadamite. Enfin, tous les autres spécimens présentent la lavendulanite associée à la lindackérite.

LINDACKÉRITE FIBREUSE.

Il s'agit d'une variété intéressante de lindackérite, sans cobalt et nickel. Jamais signalée, nous l'avons trouvée sur trois des spécimens déjà cités : les n°s 4, 5 et 7 où elle apparaît avant la lindackérite.

Propriétés physiques.

Le minéral se présente en fibres fines, parfois légèrement aplaties ; ne dépassant pas 3/10 de mm de longueur, elles sont rarement monocristallines. Le diagramme de poudre présente des raies larges indiquant une structure désordonnée. Ces fibres forment parfois des croûtes très minces ou de petites masses feutrées. La densité est de $3,20 \pm 0,03$ donc très légèrement inférieure à celle de la lindackérite. Les propriétés optiques sont pratiquement les mêmes :

$n_p = 1,626$; $n_g = 1,728$. L'angle d'extinction est de 16° .

Propriétés chimiques.

Analyse quantitative : les seuls éléments dosables sont As, Cu, Fe, Ca,

Analyse quantitative : nous avons pu obtenir 35 mg de lindackérite fibreuse provenant du spécimen n° 7, nous avons suivi la même méthode d'analyse que pour la lindackérite.

CuO.....	39,0	39,4	$0,496 = 5,17$
CaO.....	0,5		
Fe ₂ O ₃	0,3		
As ₂ O ₅	43,7	44,2	$0,192 = 2$
H ₂ O.....	16,2	16,4	$0,912 = 9,5$
	<u>99,7</u>	<u>100,0</u>	

Comme pour la lindackérite, et pour les mêmes raisons nous optons pour une formule avec 9 H₂O. Nous aurons donc :



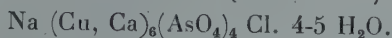
La lindackérite fibreuse se déshydrate de la même manière que la variété cristallisée.

Remarque.

L'examen des diagrammes de Debye-Scherrer, de la lindackérite, de sa variété fibreuse et du biarséniate pentacuprique

décahydraté montre certaines analogies qui sont surtout nettes entre ces deux derniers produits; ces composés desséchés 24 heures à 80° fournissent aussi des diagrammes semblables. Il est regrettable de ne pouvoir obtenir le biarséniate pentacuprique décahydraté en cristaux permettant d'effectuer une étude radiocristallographique, afin de préciser ses relations avec la lindackérite. Notons que les plus fortes variations portent sur l'anneau central dont la dimension, comme pour certaines substances argileuses peut varier avec les teneurs en eau.

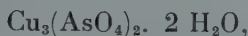
LAVENDULANITE (FREIRINITE)



La lavendulanite d'Annaberg, Hartz, fut décrite par Breithaupt (1837) sous le nom de « lavendulan ». L'étude succincte ne comportait pas d'analyse quantitative; Vogel (1853) retrouve cette espèce dans les vieux travaux de la mine Elias, Joachimstal, Goldsmith (1877) la déterminant dans un gîte du Chili, en effectue une analyse qui le conduit à proposer la formule



Groth (1879) citant ce minéral estime que Ca, Co et Ni ne sont que des impuretés et donne comme formule



Foshag (1924) reprend l'étude comparative du « lavendulan » de Vogel et de Goldsmith. Remarquant des propriétés optiques différentes et trouvant une forte proportion de sodium dans le minéral chilien, il en fait une nouvelle espèce; la freirinite de formule : $\text{Na}_3\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Il pense que le « lavendulan » de Joachimstal pourrait être une érythrite cuprifère.

Aucune étude récente n'a été effectuée sur cet intéressant minéral; dès le début de nos travaux nous avons constaté l'identité des diagrammes de poudre donnés par le lavendulan et la freirinite. De plus, tous deux renferment Ca et Na avec du Cl que Foshag n'avait pas mis en évidence.

Matériel.

Spécimens fournissant des diagrammes de Debye-Scherrer identiques :

- N° 1 : « lavendulane », n° 461-55 La, Annaberg, Hartz (L. M. S. P.).
- N° 2 : « lavendulane » et pateraite, Joachimstal, n° 374 (L. M. S. P.).
- N° 3 : « lavendulane », pateraite et érythrite, n° 310, P, Mine Elias, Joachimstal (L. M. S. P.).
- N° 4 : « lavendulane » et pateraite, Joachimstal, n° 53 363 (L. M. S. P.).
- N° 5 : « lavendulane », n° 305 L, Joachimstal (L. M. S. P.).
- N° 6 : « lavendulane », n° La, 2, Joachimstal (L. M. S. P.).
- N° 7 : « freirinite », n° 680 F, San Juan, Chili (L. M. S. P.).
- N° 8 : « freirinite », n° 920 F, San Juan, Chili (L. M. S. P.).
- N° 9 : « lavendulane », nos 99-498, Joachimstal (M. N. H. N.).
- N° 10 : « lavendulane », nos 61-10, Joachimstal (M. N. H. N.).
- N° 11 : « lavendulane », nos 108 660, Joachimstal (M. N. H. N.).
- N° 12 : « lavendulane » et pateraite, n° 108 980, Joachimstal (M. N. H. N.).

Enfin, signalons que tous les spécimens de lindackérite étaient accompagnés de lavendulanite.

Nous avons déterminé la lavendulanite dans des gîtes nouveaux :

- N° 13 : lavendulanite, n° La 16, cap Garonne (L. M. S. P.).
- N° 14 : lavendulanite, n° La 15, cap Garonne, Var (L. M. S. P.).
- N° 15 : lavendulanite, n° La 12, Oued Mahisser, Tunisie (L. M. S. P.).
- N° 16 : lavendulanite, n° La 8, Talmessy, Anarak, Iran (L. M. S. P.).
- N° 17 : lavendulanite, 382 C, Kamareza, Laurium, Grèce (L. M. S. P.).

Faciès. Propriétés physiques.

La lavendulanite est souvent cristalline, mais ne forme qu'exceptionnellement des monocristaux, nous avons pu observer sur les échantillons nos 13 et 17 ; leur dimension maximum est de 2/10 de longueur sur 5/100 de largeur et moi de 1/100 de mm d'épaisseur ; un de ces individus nous a permis (n° 17) d'entreprendre l'étude radio-cristallographique au régraphé :

orthorhombique $a = 9,73 \text{ \AA}$ $b = 41,0 \text{ \AA}$ $c = 9,85 \text{ \AA}$.

$a : b : c = 0,237 : 1 : 0,240$.

La lavendulanite est isomorphe de la sampléite



appartenant aussi au système orthorhombique avec des paramètres a et c très peu différents.

Généralement, la lavendulanite forme des croûtes mamelonnées, des globules fibroradiés, elle apparaît beaucoup plus rarement en enduits d'aspect amorphe.

Au Chili, la lavendulanite (« freirinite ») se présente en petites veines de structure fibreuse ou grenue.

La couleur du minéral est remarquablement constante, d'un beau bleu lavande plus ou moins foncé, auquel il doit son nom ; il n'est pas possible de faire une distinction de coloration entre les spécimens venant de différents gisements, la poussière est bleu très clair, presque incolore, l'éclat en est satiné.

Le minéral présente un excellent clivage (010); (100) et (001) nets.

La dureté est faible : 2,5 ; flexible.

Densité : spécimen n° 7, San Juan, Chili : $3,54 \pm 0,02$
spécimen n° 3, Cap Garonne, Var : $3,54 \pm 0,02$.

Propriétés optiques.

La lavendulanite n'a pas de propriétés optiques constantes, Larsen (1921) l'a défini comme biaxe, alors que Foshag la considère comme uniaxe ou biaxe avec un très petit angle. Nous avons étudié les spécimens n°s 6, 7, 13 et 17.

N° 6 : surtout des cristaux uniaxes négatifs.

N° 7 : lamelles biaxes avec extinction oblique, quelques cristaux à extinction droite.

N° 13 : cristaux avec extinction oblique (45°) ou droite, quelques figures avec un très petit angle des axes.

N° 17 : mélange de cristaux avec extinction droite ou oblique.

Nous avons cherché à relier ces variations de propriétés

optiques à la teneur en eau, Nous avons utilisé des cristaux avec une extinction oblique, provenant du spécimen 14 récemment trouvé dans la mine du cap Garonne.

1° *Cristaux non chauffés* : faiblement pléochroïque, bleu bleu pâle.

Extinction oblique = 45° . Biaxe négatif avec $2V = 33^\circ$

$$n_g = 1,734; n_p = 1,661.$$

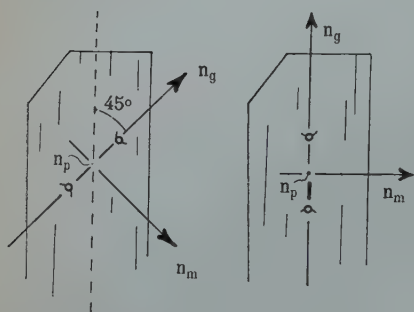


FIG. I-10.

Lavendulanite. Propriétés optiques.

2° *Chauffés trois jours l'étuve à 90°* : Diagramme de poudre absolument identiques. Extinction droite et allongement positif. $2V$ diminue.

3° *Chauffés 5 jours à 90°* : Pas de changement du spectre; les plus petits cristaux sont à extinction droite et donnent des figures de convergence d'uniaxe négatif.

Nous remarquons donc une anomalie optique importante mais nous en connaissons déjà une très semblable qui se présente pour l'autunite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10-12 \text{ H}_2\text{O}$.

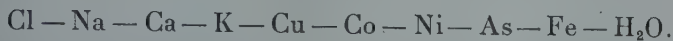
Beintema (1938) montre que l'autunite a une teneur en eau variable entre 10 et 12 H_2O ; cette espèce est quadratique cependant, complètement hydratée, elle est biréfringente biaxe négative et présente une extinction à 45° . La perte de deux molécules d'eau conduit à l'autunite uniaxe sans modification des diagrammes de poudre. L'inclusion de molécules d'eau dans la structure en feuillets de l'autunite provoque de très faibles variations de symétrie qui ne peuvent être décelées que par les propriétés optiques.

Nous pensons qu'il s'agit du même phénomène pour la lavendulanite, minéral possédant une structure similaire et perdant 2,8 % d'eau de 20 à 70° ; cette eau d'interposition peut expliquer les propriétés aberrantes.

Propriétés chimiques.

Analyse qualitative : la lavendulanite du cap Garonne et du Chili, ne contient pas de cobalt, de nickel et de fer si nous opérons sur des cristaux parfaitement purs.

Analyse quantitative : Nous avons dû employer une semi-microméthode, pour doser les constituants suivants :



Dissoudre le minéral dans 2/10 de cm^3 d'acide nitrique 1/1. Diluer à 3 cm^3 . Filtrer l'insoluble. Sécher à 110° et peser. Diluer le filtrat à 7 cm^3 . Ajouter 0,5 cm^3 d'une solution de nitrate d'argent à 5 %. Porter à 60° . Laisser reposer 3 heures. Vérifier la précipitation complète du chlore. Laisser reposer 5 heures. Filtrer et laver avec une solution à 0,05 % de nitrate d'argent, puis deux fois avec de l'acide nitrique 1/100 et deux fois avec eau. Sécher à 300° . Peser = Cl.

Dans le filtrat, précipiter l'excès de nitrate d'argent par un très léger excès d'acide chlorhydrique. Chauffer à 60° . Vérifier la précipitation. Filtrer et laver avec acide nitrique 1/100.

Aller à dessiccation reprendre par 1/2 cm^3 d'acide nitrique. Dessécher à nouveau. Reprendre par 1/2 cm^3 d'acide nitrique 1/1 et 1/2 cm^3 d'acide sulfurique. Chauffer jusqu'à l'apparition de fumées blanches. Laisser refroidir. Ajouter 2 cm^3 d'eau et 0,4 cm^3 d'acide nitrique, puis 0,200 gr d'acide tartrique. Diluer à 7 cm^3 et électrolyser 3 heures à froid avec l'appareil de Pregl. Laver. Sécher. Peser. Cu.

Chauffer le filtrat jusqu'à fumées blanches. Laisser refroidir et ajouter un volume d'eau et 4 volumes d'alcool à 95° . Agiter. Laisser reposer 12 heures. Laver avec l'alcool à 75° sur filtre. Porter à 400° une heure. Peser : Ca.

Éliminer l'alcool. Diluer à 15 cm^3 . Neutraliser par l'ammoniaque 1/1. Amener le volume à 20 cm^3 . Ajouter 2 cm^3 d'acide chlorhydrique et saturer par l'anhydride sulfureux. En éliminer l'excès au bain-marie. Rétablir le volume à 20 cm^3 . Faire passer l'hydrogène sulfuré, filtrer et laver le précipité de sulfure d'arsenic. Peser As.

Éliminer l'hydrogène sulfuré. Oxyder par l'acide nitrique et l'eau de brome. Doser le fer et opérer ensuite comme pour la lindackérite.

Le dosage du sodium et du potassium a été effectué par la spectrophotométrie de flamme ⁽¹⁾. L'eau est dosée par perte de poids et véri-

(1) Nous remercions M. STOLKOWSKI qui a bien voulu effectuer ces dosages.

fiée par la microméthode de Penfield (il y a en effet une importante perte en chlore.)

Résultats :

1° Lavendulanite « freirinite » San Juan, Chili. $d = 3,55$
Prise 90 mg. 0,4 % d'insoluble déduit.

Cl.....	3,3
Na.....	2,2
K.....	0,2
CuO.....	34,0
CaO.....	5,4
CoO.....	1,7
NiO.....	0,2
As ₂ O ₅	44,1
H ₂ O.....	8,1
Fe ₂ O ₃	0,5
	<hr/> 99,7

Nous pensons que le cobalt, le nickel et une partie du fer de cette analyse proviennent d'une érythrite nickélifère, qui est mélangée intimement à la lavendulanite. Notons d'ailleurs que la lavendulanite du Cap Garonne, et celle de l'oued Mahiser ne contiennent pas de cobalt, de nickel ou de fer, et qu'un remplacement ne pourrait être qu'accidentel. Nous devons donc retrancher 1,7 % de cobalt, 0,2 % de nickel, ce qui nous conduit à déduire 2,1 % d'anhydride arsénique et 1,4 % d'eau (l'érythrite ayant la formule : $(\text{Co}, \text{Ni})_6 (\text{AsO}_4)_4 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$). Il reste une incertitude provenant du fer car il ne semble pas que l'érythrite du Chili en contienne suffisamment, pour expliquer sa teneur dans l'analyse.

I. Lavendulanite, Chili, déduction faite du

Co, Ni, Fe, As₂O₅, H₂O.

Recalculée à 100.

II. — Composition théorique pour $\text{Cl} (\text{AsO}_4)_4 (\text{Cu}, \text{Ca})_6 \text{Na}_4 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ca}/\text{Cu} = 1/5$).

	I			II
Cl.....	3,5	0,098	1,01	3,4
Na.....	2,3	0,105	1,08	2,2
K.....	0,2			
CuO.....	36,3	0,561	5,76	38,1
Ca O.....	5,8			5,4
As ₂ O ₅	44,8	0,195	2	44,1
H ₂ O.....	7,1	0,394	4,04	6,8
	<u>100,0</u>			<u>100,0</u>

Nous obtenons donc la formule :



Nous considérons qu'il peut y avoir indétermination sur le nombre de molécules d'eau, le minéral perdant 2,9 % d'eau avant 110°. Nos spécimens étant restés longtemps dans l'atmosphère du laboratoire, peuvent avoir perdu une partie de cette eau d'interposition. Le léger déficit en cuivre par rapport à la formule théorique s'expliquera par l'étude des lavendulanites synthétiques.

Déshydratation :

Le minéral est complètement déshydraté à 450°. Il perd ensuite le chlore à 600°. La courbe d'analyse thermique différentielle de la lavendulanite artificielle est très complexe, les diagrammes ne varient pas entre 20 et 280°, température où il apparaît un changement de structure avec recristallisation comme nous le montre le diagramme du produit chauffé à 350° :

7,35 f	2,23 ff
6,46 mF	2,23 fff
4,81 fff	1,85 f
3,42 FF	1,78 f
3,20 f	1,68 f
2,79 f	1,55 ff
2,67 FF	1,49 ff
2,56 ff	1,42 f

FIG. I-11. — Courbe d'analyse thermique différentielle de la lavendulanite artificielle, n° 206.

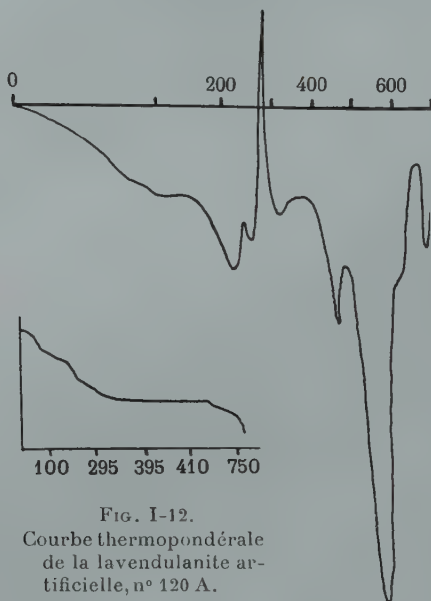


FIG. I-12.
Courbe thermopondérale
de la lavendulanite ar-
tificielle, n° 120 A.

Synthèse.

La lavendulanite, comme la sampléite d'ailleurs, nous conduit aux multiples problèmes soulevés par les arsénates et phosphates complexes de cuivre, d'halogénures alcalins et alcalino terreux.

Hirsh (1890) a préparé des sels auxquels il attribuait les formules : $3 (\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{CuO}) \cdot 2 \text{Cl Na} - 5 (\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{CuO}) \cdot 3 \text{ClNa} - 2 (\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{CuO}) \cdot \text{ClNa}$; avec des proportions d'eau variables.

Mas (1949) reprend cette étude en réalisant des suspensions d'arsénates de cuivre dans des milieux de pH croissant contenant Cl et Na, il considère qu'il obtient ainsi des sels de formule : $2 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{CuO} \cdot x \text{ClNa} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, avec x voisin de 0,5.

Ces sels abondamment lavés s'hydrolyseraient en conduisant à des arsénates tricupriques complexes.

Il pensait que le calcium contrairement aux éléments alcalins ne pouvait former d'arséniates doubles, mais Guérin et Duc Maugé (1952) préparent $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{CuO} \cdot 0,5 \text{Cl}_2\text{Ca} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, avec sans doute un stade intermédiaire : $2 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{CuO} \cdot x \text{Cl}_2\text{Ca} \cdot y \text{H}_2\text{O}$.

Notre but étant d'affecter la synthèse de la lavendulanite, il nous fallait parvenir à un corps de formule : $2 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{CuO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{ClNa} \cdot y \text{H}_2\text{O}$.

Nous avons répété les expériences de HIRSH, mais nous obtenions des corps amorphes ou du biarséniate pentacuprique. Il nous a donc semblé préférable de modifier les expériences de MAS pour former un produit contenant Na, Ca et Cl.

a) *à partir de l'arséniate bicuprique trihydraté.*

Agiter fortement pendant 4 jours, 2 gr d'arséniate bicuprique dans 50 cm³ de solution de pH 7, contenant 50 mM de chlorure de sodium et 50 mM de chlorure de calcium.

Une partie du produit est purifiée par cinq décantations et trois lavages à l'eau froide sur filtre, l'autre sera lavée jusqu'à disparition complète du chlore dans les eaux de lavage.

Les deux produits donnent des spectres identiques, très proches de ceux fournis par le minéral (voir analyse lavendulanite artificielle, n° 206), il est possible d'obtenir ce corps mieux cristallisé, par une hydrolyse de 2 heures à 165° du même mélange et nous avons pu alors remplacer l'arséniate bicuprique par le biarséniate pentacuprique.

b) *à partir du chlorure cuivrique et de l'anhydride arsénique.*

Dissoudre 2,6 gr de $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ dans 100 cm³ d'eau, ajouter 50 cm³ d'une solution aqueuse contenant 1,15 gr d'anhydride arsénique, puis amener à pH 6 avec une solution aqueuse de 0,500 de CaO et 0,500 de Na_2O . Laisser trois jours en contact en agitant.

Séparer en deux parties, et laver comme dans la première méthode.

Les diagrammes de Debye-Scherrer présentent les mêmes raies qui sont cependant plus floues pour le produit lavé complètement. L'analyse de ces produits montre le passage graduel vers un corps plus basique avec une diminution de la proportion de ClNa et CaO. Signalons cependant, deux raies

supplémentaires qui n'appartiennent ni à l'hydroxyde de cuivre ni aux autres arsénates connus.

La meilleure méthode de synthèse de la lavendulanite est celle qui utilise comme matière première l'arséniate bicuprique c'est aussi la plus probable au point de vue processus naturel.

Rappelons que par oxydation lente à l'air de sulfoarséniure de cuivre, nous avons obtenu la lavendulanite.

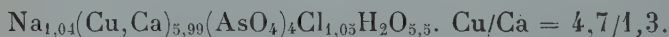
Analyses des produits artificiels :

I. — Lavendulanite artificielle, n° 206. Arséniate bicuprique trihydraté traité par Cl_2Ca et Cl Na à pH 7. Pris 560 mg.

II. — Même analyse recalculée à 100.

	I	II		
Cl	3,48	3,48	0,099	1,05
Na	2,27	2,27	0,098	1,04
CuO	34,85	34,81	0,438	4,66
CaO	6,97	6,97	0,125	1,33
As_2O_5	43,18	43,13	0,188	2
H_2O	9,35	9,34	0,519	5,5
	<u>100,10</u>	<u>100,00</u>		

Nous obtenons la formule :



III. — Lavendulanite artificielle n° 120 A (précipitation de CuCl_2 par AsO_4H_3 , en présence de NaOH et $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Lavage rapide ; prise 180 mg.

IV. — Même analyse recalculée à 100.

	III	IV		
Cl	2,6	2,6	0,073	0,83
Na	1,9	1,9	0,083	0,94
CuO	41,5	41,8	0,526	5,98
CaO	4,8	4,8	0,086	0,98
As_2O_5	39,9	40,2	0,175	2
H_2O	9,2	9,2	0,512	5,8
	<u>99,4</u>	<u>100,0</u>		

$\text{Na}_{0,94}(\text{Cu}, \text{Ca})_{6,96}(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}_{0,83}(\text{OH})_{2,03} \cdot 4,8 \text{ H}_2\text{O}$. Nous trouvons donc un corps basique, dont le spectre présente deux raies supplémentaires et des différences d'intensité avec le diagramme de la lavendulanite. Ce sel basique soigneusement lavé jusqu'à réaction négative du chlore, dans les eaux de lavage, possède la formule :

$\text{Na}_{0,56}(\text{Cu}, \text{Ca})_{7,22}(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}_{0,6}(\text{OH})_{2,4} \cdot 5,8 \text{ H}_2\text{O}$, et est moins bien cristallisé.

Ces corps artificiels basiques ont peu de chances de se trouver dans la nature, car les eaux superficielles ne possèdent pas une basicité suffisante pour permettre leur apparition.

La lavendulanite peut donc avoir des compositions légèrement variables et sa structure en feuillets explique ses facultés d'absorption.

Stabilité de la lavendulanite.

Ce minéral est instable, en effet dans des solutions de pH 3 à 5,5, il s'hydrolyse facilement (3 heures d'ébullition) en donnant de l'olivénite ; cette réaction ne se fait que très lentement en milieu à pH alcalin (plusieurs jours à 180°). Nous avons trouvé sur des spécimens du cap Garonne des pseudomorphoses de la lavendulanite en olivénite fibreuse (« leucochalcite ») et des échantillons de l'Oued Mahisser, nous ont montré une transformation de la lavendulanite en tyrolite.

Gisements.

Les gîtes connus étaient Annaberg, Erzgebirge ; Joachimstal, Bohême. Sandberger la cite sur la barytine de Schapbach, Bade.

La lavendulanite (« freirinite ») se trouve au Chili, à la mine « Blanca », San Juan, département de Freirini. Elle apparaît dans une roche à tourmaline, en veines où elle est mélangée à de l'érythrine et accompagnée par de l'asbolane, de la cuprite et de la malachite, le minéral primaire étant la cobaltite (Stutzer 1906).

Les nouveaux gîtes où nous avons déterminé cette espèce, sont :

Mine de la Garonne, Var :

Nous avons décrit précédemment (1952) une variété bleue de tyrolite provenant de ce gîte en nous basant sur les propriétés optiques et sur une analyse qualitative rapide ; s'agissait en réalité de lavendulanite, qui se présentait antérieurement à l'olivénite sur de la mansfieldite.

Nous avons pu retrouver ce minéral en place dans la partie N-W de la mine, où la lavendulanite accompagne la chalcophyllite et la lettsomite. Les spécimens de poudingue cuprifère sont fréquemment recouverts dans les microfissures de croûtes bleu ciel formées essentiellement de lavendulanite.

Mine de l'Oued Mahisser, Tunisie :

Nous avons déterminé la lavendulanite en formation fibreuses ou écailleuses accompagnant la tyrolite de ce gisement.

Mine Kamareza, Laurium, Grèce :

Dans ce gîte, Kokkoros (1953) avait signalé différents arseniates : mixite, olivénite, conichalcite. Nous avons trouvé aussi un spécimen intitulé « cabrerite » : la conichalcite en formation stalactitique vert pomme, l'olivénite en fins cristaux aciculaires et un minéral bleu lavande qui se révéla être la lavendulanite, en petits cristaux lamellaires allongés. Ces minéraux se trouvent dans une limonite.

Talmessy, Anarak ; Iran :

Dans ce gîte, surtout riche en chalcosine, avec cuivre natif, nickeline et smaltine, la lavendulanite se trouve très répandue en croûtes cristallines de plusieurs mm d'épaisseur.

TYROLITE.

La tyrolite fut décrite par Werner sous le nom de Kupferschaum (1817), Haidinger lui attribua (1845) le nom de tyrolite d'après le pays d'origine.

Berry (1948) étudia radiocristallographiquement ce minéral : orthorhombique. $Pmma (?)$. $a = 10,50$; $b = 54,71$; $c = 5,59 \text{ \AA}$; $a : b : c = 0,1919 : 1 : 0,1022$.

Nous disposons d'un certain nombre de spécimens de tyrolite provenant de divers gîtes, en particulier, un échantillon de Penamellera (Asturies), formé d'une masse de lamelles de tyrolite d'une pureté remarquable.

Nous avons étudié les propriétés optiques des tyrolites provenant de différentes localités, afin de voir si les variations dans la composition chimique avaient une influence sur elles.

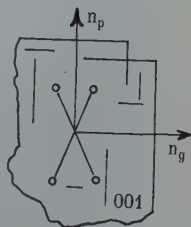


FIG. I-13. — Tyrolites. Propriétés optiques.

a) *Tyrolite de Ceilhes, Hérault.*

Bleu vert, en lumière transmise. Non pléochroïque sur le plan de clivage parfait (001). Les cristaux sont aplatis suivant (001) et allongés suivant [100].

Biaxe négatif. Extinction droite. Allongement positif.

Indice : $n_g = 1,703 \pm 0,003$; $n_p = 1,691 \pm 0,001$. (18° . Na).

b) *Tyrolite de Peñamellera.*

Biaxe négatif. $n_g = 1,704 \pm 0,003$, $n_p = 1,695 \pm 0,001$.

c) *Tyrolite de Schwatz, Tyrol.*

Biaxe négatif. $n_g = 1,704 \pm 0,003$; $n_p = 1,694 \pm 0,001$,

d) *Tyrolite de Tintic, Utah.*

Biaxe négatif. $n_g = 1,705 \pm 0,003$; $n_p = 1,690 \pm 0,001$.

Nous trouvons donc une remarquable concordance entre les propriétés optiques des tyrolites de différents gisements ; soulignons une forte différence avec les indices de réfraction donnés par Larsen : $n_p = 1,694 \pm 0,003$; $n_m = 1,726 \pm 0,003$; $n_g = 1,730 \pm 0,003$.

Propriétés chimiques.

La tyrolite, dont la constitution est encore mal connue a donné lieu à de nombreuses controverses. Ce minéral contient

en effet, des proportions variables de CO_2 et SO_3 sans qu'il soit possible de définir leur liaison dans la molécule.

Church (1895) trouve, dans la tyrolite de Schwatz, 5 % CO_2 , qu'il considère combinés au calcium, mais Hillebrand et Washington (1888) ; Hillebrand (1890) décrivent des tyrolites sans CO_2 , contenant SO_3 en quantité insuffisante pour être sous forme de sulfate de calcium.

Nous avons vainement recherché la présence d'impuretés dans les spécimens destinés à nos analyses. CO_2 et SO_3 paraissent donc bien du minéral.

Considérons les différentes analyses de tyrolites citées dans la littérature en y joignant les nôtres.

- 1° Composition théorique pour $\text{Cu}_9\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_{10}$. 10 H₂O
- 2° Composition théorique pour $\text{Cu}_{10}\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_{12}$. 9 H₂O
- 3° composition théorique pour $\text{Cu}_9\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_{10}$. 9 H₂O
- 4° Tyrolite, Tintic (très pure). Hillebrand et Washington (1888) ;
- 5° Tyrolite, Tintic (Hillebrand, Washington, 1888) ;
- 6° Tyrolite, Tintic (Hillebrand, 1890) ;
- 7° Tyrolite, Falkenstein, Tyrol (Church, 1895) ;
- 8° Tyrolite, Penamellera, (Ty. N° 1). Prise 475 mg
 $d = 3,18 \pm 0,02$;
- 9° Tyrolite, Oued Mahisser (Ty. N° 32), Prise 350 mg ;
densité = $3,11 \pm 0,05$. 1,2 % d'insoluble déduit.

	1	2	3	4	5	6	7	8
CaO	7,2	6,8	7,3	6,82	9,10	6,78	6,44	6,72
CuO	45,9	48,6	46,5	45,23	42,60	45,08	46,24	44,75
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.	—	—	—	—	0,97	0,08	—	—
As_2O_5	29,5	28,1	29,8	28,73	27,87	28,52	27,07	28,94
CO_2	—	—	—	—	—	—	5,05	2,48
SO_3	—	—	—	—	2,45	2,23	—	0,35
Cl.	—	—	—	—	—	—	—	tr.
Na_2O	—	—	—	—	—	—	—	0,68
H_2O	17,4	16,5	16,4	—	16,23	17,21	15,68	16,21
Ins.	—	—	—	—	—	0,16	—	—
	100,0	100,0	100,0		99,22	100,16	100,48	100,13

Pour les pourcentages de CaO , CuO , As_2O_5 , ces résultats montrent que les éléments Ca, Cu et As doivent être dans le

FIG. I-14.

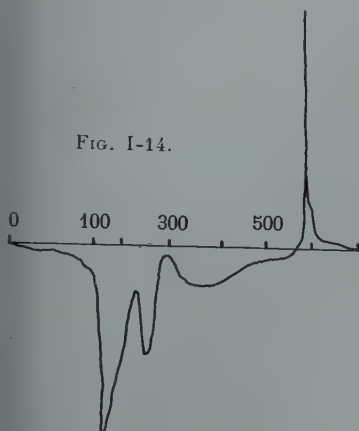


FIG. I-14. — Courbe d'analyse thermique différentielle de la tyrolite de Penamellera.

FIG. I-15. — Courbe thermopondérale de la tyrolite de Penamellera.

FIG. I-16. — Courbe thermopondérale de la tyrolite de l'Oued Mahisser.

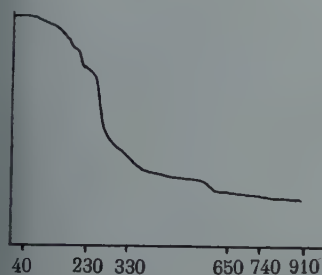


FIG. I-15.

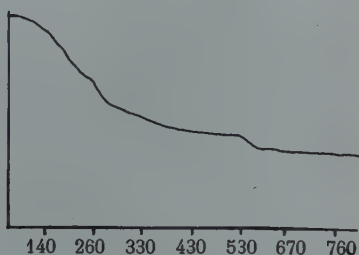


FIG. I-16.

rapport 2 CaO , 9 CuO , 2 As_2O_5 (seule l'analyse 7 est discordante) :

	4			5			6		
$\text{CaO} \dots$	8,4	0,150	} 11,0	11,3	0,202	} 11,1	8,5	0,152	} 11,4
$\text{CuO} \dots$	56,0	0,704		52,8	0,664		56,1	0,705	
$\text{As}_2\text{O}_5 \dots$	35,6	0,155		35,9	0,156		35,4	0,154	
	7			8			9		
$\text{CaO} \dots$	8,1	0,144	} 11,8	8,3	0,148	} 10,9	8,9	0,159	} 11,0
$\text{CuO} \dots$	57,9	0,728		55,7	0,701		55,5	0,698	
$\text{As}_2\text{O}_5 \dots$	34,0	0,148		36,0	0,156		35,6	0,155	

Nous admettons donc pour la tyrolite, la formule $\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_{10} \cdot x \text{H}_2\text{O}$. $x = 9$ ou 10, avec 9 H_2O nous

trouvons une densité calculée de 3,23, très proche de 3,1 densité trouvée pour la tyrolite de Penamellara.

Le rapport Ca/Cu peut varier de 0,3 à 0,2 ce qui se rencontre fréquemment dans l'étude des arséniates doubles de cuivre de calcium.

Déshydratation de la tyrolite :

Nous avons étudié la déshydratation de tyrolites provenant de différents gîtes, elles montrent des courbes très semblables n'étant complètement anhydres qu'au-dessus de 700°.

Nous avons essayé de déterminer la température de libération du CO_2 , nous trouvons une perte continue entre 100-550°. De plus, la tyrolite, chauffée pendant deux heures à 500° contient encore de l'eau, il est donc impossible de définir la forme de liaison du CO_2 .

L'analyse thermique différentielle nous montre quatre parts d'eau, le dernier étant souligné par un phénomène exothermique violent. La structure de la tyrolite est détruite par chauffage, mais à 600°, nous obtenons une nouvelle phase parfaitement cristallisée (diag. 8, tab. I-4).

Le point de fusion de la tyrolite est de 800°.

Le minéral chauffé décrépite avec une violence extrême, se disperse en une fine poussière, emmenée par la vapeur d'eau dégagée, ce qui rend difficile le dosage de l'eau par la méthode de Penfield.

Genèse de la tyrolite.

Tyrolite et lavendulanite se comportent comme une morillonite et peuvent absorber divers ions (Na , CO_2 , SO_3 , etc.). Ces deux minéraux se trouvent fréquemment associés et nous pouvons signaler une pseudomorphose de lavendulanite en tyrolite à l'Oued Mahisser. Il semble donc logique de supposer une filiation entre ces deux espèces.

La présence de CO_2 , dans la tyrolite nous a conduit à effectuer nos essais en milieu alcalin riche en CO_2 : tous se sont révélés infructueux, même l'hydrolyse de la lavendulanite.

Church (1895) signalait que la tyrolite, finement pulvérisée

et mise en suspension dans de l'eau traversée par un courant de CO_2 se dissout partiellement. Après filtration et en laissant pendant 48 heures la solution à l'air libre, il se formait un film brillant à la surface. L'auteur pensait qu'il s'agissait de tyrolite mais ayant conduit la même expérience, nous avons recueilli ce produit qui est simplement un carbonate de cuivre amorphe. Il paraît cependant utile de signaler la forte solubilité de la tyrolite dans une eau carbonatée.

La tyrolite n'est pas un minéral stable, nous avons pu réaliser sa transformation par hydrolyse en opérant à 180° pendant trois jours :

Dans un milieu de pH 3, elle se transforme en olivénite alors qu'en pH alcalin, elle donne un produit amorphe mélangé de conichalcite et à pH 6, un mélange d'olivénite et de conichalcite.

Gisements.

Nous ne citerons que des gîtes dans lesquels la tyrolite n'était pas signalée.

La Verrière en les Ardillats, Rhône :

Le minéral se trouve en rosettes et en formations mamelonnées, vert émeraude, à structure fibroradiée, sur du quartz avec cuivre gris ; il est accompagné par la bayldonite et l'éridonite.

Ceilhes, Hérault :

Nous avons trouvé la tyrolite en bons cristaux et en petites formations lamellaires. Vert brillant à vert bleu clair. Les cristaux ne dépassent pas 1 mm, et se trouvent avec de l'azurite sur du cuivre gris décomposé.

Le Cerisier, Alpes Maritimes :

M. Burnol nous a communiqué un spécimen provenant d'une galerie de la mine inexploitée du Cerisier ; le minéral s'y présente en groupes fibroradiés de quelques millimètres de largeur sur un poudingue cuprifère.

Nous avons vérifié la tyrolite décrite par Lacroix dans les

haldes du filon Saint-Georges à *Sainte-Marie*. Elle se présente en fins cristaux aciculaires bleu vert très clair ou en lamelles vert émeraude, brillantes dans la barytine renfermant du cuivre gris.

Nous avons retrouvé, sur les haldes anciennes de *Trienbach* (*Bas-Rhin*) des échantillons semblables à ceux décrits par Ungemach (1936) comme de la tyrolite ; il s'agit en réalité de malachite fibreuse de teinte bleu vert.

Oued Mahisser, Tunisie :

Dans ce gîte cuprifère d'imprégnation dans des grès à gros éléments, la tyrolite est particulièrement abondante ; elle forme des rosettes dans les fissures et est accompagnée de lavendulanite, d'azurite, de malachite, d'olivénite et de cuproadamite. C'est la seule mine connue où la tyrolite puisse avoir une importance économique.

Hassian ed Diab, Maroc :

La tyrolite rare dans ce gisement s'y trouve en petites lamelles vert bleu.

Djebel Chouichia, Tunisie :

Nous avons déterminé la tyrolite avec l'azurite sur un échantillon provenant de la décomposition du cuivre gris.

CONICHALCITE



Ce minéral, provenant de Hinojosa de Cordoba, Andalousie fut décrit par Breithaupt (1847), Fritzsche (1849) lui attribua la formule $(\text{Cu, Ca})_3 (\text{AsO}_4)_2, \text{Cu(OH)}_2, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$.

En 1914, Henglein et Meigein décrivent la « barthite » arséniate basique de zinc et de cuivre, mais Fisher (1944) montre qu'il s'agit en réalité de cristaux zonés formés d'autinite $(\text{CaZn(AsO}_4\text{)(OH)})$ et de conichalcite.

En 1920, Palache et Shannon étudient un minéral, l'« hingsite », trouvé en cristaux à Bisbee, Arizona. Ils établissent

sa formule : $\text{CuCa}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})$; Strunz (1939) démontre son identité avec la conichalcite.

La conichalcite est actuellement bien définie, grâce aux travaux de Berry (1951), Qurashi et Barnes (1953, 1954) : *orthorhombique*. $\text{P}_2 \text{P}_2 \text{P}_2$. $a = 7,40$; $b = 9,21$; $c = 5,84 \text{ \AA}$; $Z = 4$, $d = 4,33$.

Propriétés chimiques. Synthèses.

Nous avons pu former la conichalcite par différentes méthodes :

a) à partir de l'arséniate bicuprique trihydraté.

Chauffer à 180° pendant trois jours, 100 mg d'arséniate bicuprique trihydraté, avec 500 mg de chlorure de calcium et 100 mg de bicarbonate de sodium.

Il apparaît un mélange de conichalcite et de calcite qu'il est facile de séparer par l'iodure de méthylène. La conichalcite se présente en petits grains cristallins.

b) à partir du biarséniate pentacuprique décahydraté.

En opérant de la même manière, nous obtenons du biarséniate pentacuprique non transformé, de la calcite et de la conichalcite cristalline, dont la séparation est difficile.

c) à partir de la calcite et de la malachite.

Attaquer à 180° pendant trois jours, 3 mM de malachite et 4 mM de carbonate de calcium par 1 mM d'anhydride arsénique.

La réaction conduit à un mélange de malachite, de calcite non attaquée et de grains vert olive d'un arséniate de cuivre et de calcium fournissant le diagramme de poudre de la conichalcite.

d) par interaction entre la malachite et l'arséniate acide de calcium.

Placer 0,5 mM de malachite et 0,5 mM d'arséniate acide de calcium monohydraté (Goguel, 1894) dans un tube avec 30 cm^3 d'eau. Sceller. Laisser réagir trois jours à 180° .

La conichalcite se forme en grains vert bleu, avec de la malachite non attaquée.

e) par hydrolyse de la tyrolite à des pH compris entre 5,4-11.

Remarque : tous les essais effectués en absence de CO_2 se sont révélés négatifs, la conichalcite semble donc se former dans des eaux alcalines carbonatées.

Le produit obtenu dans la réaction (a), présente les propriétés suivantes : grains cristallins, vert pomme, éclat vitreux. Les cristaux allongés suivant $[100]$ et aplatis (010) atteignent $1/10$ de mm de longueur sur $3/100$ d'épaisseur. Densité : $4,30 \pm 0,04$.

Allongement positif. Biaxe. $n_p = 1,790 \pm 0,01$; $n_g = 1,805 \pm 0,005$. Nous avons simplement déterminé les pourcentages de cuivre et de calcium :

$\text{CaO} = 22,4 \%$; $\text{CuO} = 29,6 \%$

(pourcentages théoriques : $\text{CaO} = 21,61 \%$; $\text{CuO} = 30,65 \%$).

FIG. I-17.
Conichalcite.
Propriétés
optiques.

Les analyses citées dans la littérature montrent la possibilité de remplacement du cuivre par le zinc et de l'arsenic par le vanadium ; ce dernier fait est intéressant, les diagrammes de la conichalcite et de la tangéite montrant qu'il existe une série isomorphe entre ces deux corps.

Nous avons recherché par voie qualitative microchimique le zinc et le vanadium dans des conichalcites d'origine diverse :

- 1° Conichalcite (« higginsite »), n° 306 H. Higgins Mine, Bisbée, Arizona.
- 2° Conichalcite, n° 3013 C. Djebel Ouenza, Algérie.
- 3° Conichalcite, n° 2334 C. Collahuasi, Tarapaca, Chili.
- 4° Conichalcite, n° 1364 C. American Eagle Mine, Tintic, Utah.
- 5° Conichalcite, (« cabrerite ») n° 352 C. Kamareza, Laurium.
- 6° Conichalcite, n° 12 C. M'Fouati, Congo français.

	1	2	3
V_2O_5 . . .	$< 0,05 \%$	$< 0,05 \%$	$< 0,05 \%$
ZnO	$< 1 \%$	$< 1 \%$	$< 1 \%$

	4	5	6
V_2O_5	< 0,05 %	< 0,05 %	< 0,05 %
ZnO	< 1 %	< 1 %	< 1 %

Nous n'avons pu obtenir une conichalcite zincifère artificielle. Par contre en faisant réagir 48 heures en tube scellé 100 mg d'arséniate bicuprique avec 50 mg d'orthovanadate de sodium, 500 mg de chlorure de calcium et 100 mg de bicarbonate de sodium, nous avons formé un corps possédant le diagramme de la conichalcite, mais contenant 16,7 % de V_2O_5 . Il existe donc bien une série isomorphe entre la conichalcite et la tangéite.

Déshydratation de la conichalcite :

Avec le minéral provenant de l'American Eagle Mine, Utah, nous trouvons une perte totale de 5,05 % d'eau ; l'eau d'interposition s'élimine entre 20 et 500°, puis le départ de l'eau d'hydroxyle a lieu entre 550 et 650°.

Stabilité.

La conichalcite ne se transforme pas par hydrolyse, et mise en présence d'un fort excès de plomb elle ne conduit pas à la formation de duftite β .

Gisements.

Nous ne citerons que des gîtes nouveaux où nous avons pu déterminer cette espèce. En France, si nous exceptons le gîte du cap Garonne où nous l'avons déjà décrite (1952), nous avons rencontré ce minéral dans le gîte cuprifère d'Anozel (p. 33) où il se présente en croûtes vert pomme, accompagné de malachite et de chrysocolle, dans les fissures du grès.

Ouenza, Algérie :

La conichalcite apparaît en formations mamelonnées ou globulaires d'une belle couleur verte, elle est accompagnée d'olivénite plus ancienne en cristaux aciculaires.

Kef el Agab, Tunisie :

La conichalcite forme des enduits sur un grès ferrugineux.

Chouichia, Tunisie (cf. p. 34).

Bou Skour, Maroc (cf. p. 33).

Hassian ed Diab, Maroc :

La conichalcite est très répandue dans ce gîte, en minces couches mamelonnées, stalactitiques, soit sur la clinoclasite, soit directement dans les fissures de la gangue quartzeuse.

Bou Azzer, Maroc :

Le minéral s'y présente en petits filonnets, vert jaune sale avec l'aspect de la garniérîte ; il ne contient pas de nickel.

M Fouati, Congo français :

La conichalcite en globules, à structure radiée, vert gris en surface, accompagnée de shattuckite, se trouve dans les boxworks siliceux de la partie supérieure de ce gîte.

Rappelons que la mine de *Kamareza au Laurium* est particulièrement riche en conichalcite, nous en possédons un spécimen intitulé « cabrérîte » formé par une masse de 500 gr de conichalcite pure.

BAYLDONITE

Ce minéral a été décrit par Church (1865), il provenait des mines de cuivre des environs de Saint Day, Cornwall. Il fut ensuite trouvé en grande quantité dans le célèbre gîte de Tsumeb S. W. A. où Biehl décrivit en 1919 deux espèces voisines : parabayldonite et cuproplumbite.

Matériel.

Spécimens ayant donné un diagramme identique à celui de la bayldonite n° 67-29. Uranium mine, Grampound Road. Cornwall (cristaux) (L. M. S. P.).

- 1 : Bayldonite 281 B. Cornwall (L. M. S. P.).
- 2 : Bayldonite 3.575 A. Tsumeb. S. W. A. (L. M. S. P.).
- 3 : Bayldonite (en partie), n° 675 O. Tsumeb, S. W. A. (L. M. S. P.).
- 4 : Bayldonite, n° 307. Tsumeb. S. W. A. (L. M. S. P.).
- 5 : Bayldonite (« duftite »), n° 524 D. Tsumeb. S. W. A. (L. M. S. P.).
- 6 : Bayldonite (« cuproplumbit ») avec mimétite et azurite, n° 2. Tsumeb. S. W. A. (L. M. S. P.) (Krantz, juin 1922).
- 7 : Bayldonite, n° 23. Cap Garonne. Var (L. M. S. P.).
- 8 : Bayldonite, n° C 1. La Rabasse. Ceilhes, Hérault (L. M. S. P.).
- 9 : Bayldonite, n° 52. La Verrière. Les Ardillats, Rhône. (L. M. S. P.).

Propriétés cristallographiques.

Les meilleurs cristaux de bayldonite en notre possession proviennent du spécimen n° 8. Ce minéral est en effet fréquemment cristallisé dans le gîte du cap Garonne, mais les cristaux sont généralement défectueux ; ils présentent des tensions internes qui amènent des imperfections dans les diagrammes de cristal tournant.

Cette méthode nous a cependant permis d'obtenir le paramètre b , les paramètres a , c et l'angle β ayant été déterminé avec le rétigraphe.

Le cristal présente les faces 110 ? avec des troncatures sur les sommets donnant 4 faces pinacoïdales.

$a = 5,03 \text{ \AA} \pm 0,02$; $b = 5,97 \text{ \AA} \pm 0,05$; $c = 6,93 \text{ \AA} \pm 0,02$;
 $\beta = 77 \pm 1^\circ$; $a : b : c = 0,843 : 1 : 1,161$.

Les faces des cristaux ne permettent aucune mesure gonio-métrique même grossière.

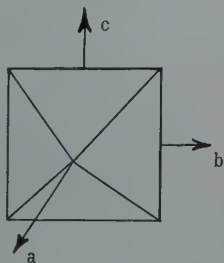


FIG. I-18. — Bayldonite du cap Garonne.

Faciès. Propriétés physiques.

La bayldonite ne forme qu'exceptionnellement des cristaux ; au cap Garonne, ils atteignent 1 mm ; fréquemment aplatis suivant (001), ils sont souvent associés deux à deux ce qui suggère l'existence d'une macle. Dans les autres gîtes où elle se rencontre cristallisée (Cornwall, Tsumeb), les

cristaux présentent des faces arrondies avec des figures d'accroissement les transformant rapidement en formations sphérolitiques. Généralement la bayldonite est sous une forme massive ou en pseudomorphoses (surtout de mimétite); sa texture passe de cristalline à pulvérulente. Cassure conchoïdale. Dureté : 4,5.

La densité varie entre 3,57 et 3,65. La densité calculée est comprise entre 3,70 et 3,90, le paramètre b n'ayant pu être déterminé qu'avec une forte erreur relative; de plus les bayldonites contiennent généralement de l'eau d'interposition qui diminue la densité.

Propriétés optiques.

Couleur vert malachite en cristaux, vert foncé à jaune vert en masse. Éclat vitreux à résineux.

Spécimen n° 8 : Biaxe positif. 2 V grand.

$n_p = 1,94$; $n_m = 1,98$; $n_g = 1,99 \pm 0,01$.

Spécimen n° 2 :

$n_p = 1,95$; $n_g = 2,00 \pm 0,01$.

Propriétés chimiques. Synthèse.

Nous avons obtenu ce minéral de diverses manières :

a) *synthèse directe* :

Verser 200 cm³ de solution aqueuse contenant 10 mM d'arséniate acide de sodium, dans 200 cm³ d'une solution aqueuse contenant 5 mM d'acétate de plomb et 15 mM de nitrate de cuivre.

L'hydrolyse apparaît après dix minutes d'ébullition et donne un produit vert d'eau présentant le diagramme de poudre de la bayldonite. Si un excès de cuivre n'amène aucun changement dans la réaction, un excès de plomb conduit à un sel de formule $Pb_2Cu_2(AsO_4)_2(OH)_2$, dont le diagramme est peu différent (diag. 6, tab. I-5).

La synthèse peut se faire à 180° mais avec un excès de plomb et un pH de 3 à 4, il y aura formation préférentielle

de duftite α , la bayldonite apparaissant plus facilement pour des pH compris entre 5 et 8.

b) à partir de l'arséniate acide de plomb (schultenite : HPbAsO_4).

Ce corps placé en tube scellé avec un excès de nitrate de cuivre à un pH supérieur à 7 se transforme en bayldonite.

c) par attaque de la malachite et de la cérusite.

1 mM d'anhydride arsénique en solution aqueuse réagissant à 180° sur 2 mM de cérusite et 3 mM de malachite, donne un mélange avec olivénite et bayldonite.

En remplaçant la cérusite par du chlorure de plomb, nous avons obtenu de l'atacamite, de la bayldonite, de la cérusite, de la mimétite en fines aiguilles et de la cumengéite $\text{Pb}_4\text{Cu}_4\text{Cl}_8(\text{OH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$; ce dernier minéral se présente en petits cristaux octaédriques, identiques au produit naturel.

Stabilité.

Bien que stable à l'hydrolyse, la bayldonite peut être convertie en d'autres minéraux; avec un excès de chlorure de plomb, elle se transforme en mimétite, avec un excès de sulfate de cuivre à 180°, elle donne de l'olivénite. Par contre, nous n'avons pas pu transformer la mimétite en bayldonite, phénomène fréquent dans les gîtes.

Variétés.

Nous avons obtenu une bayldonite contenant du vanadium en opérant par synthèse directe mais en remplaçant une partie de l'acide arsénique par de l'orthovanadate de sodium.

Analyse.

Effectuer le dosage du chlore comme pour la freirinite, puis après avoir éliminé l'excès de nitrate d'argent, doser le plomb en sulfate et opérer ensuite comme pour l'euchroite.

- 1 : Bayldonite cristallisée. N° 8. Prise 270 mg. Densité : $5,57 \pm 0,05$
 2 : Bayldonite. Cornwall. N° 281 B. Prise 235 mg. Densité : $5,58 \pm 0,05$
 3 : Bayldonite. Tsumeb. N° 307. Prise 190 mg. Densité : $5,65 \pm 0,05$
 4 : Bayldonite artificielle. N° 285 A (Synthèse directe). Prise 250 mg
 Densité : 5,42.

5 : Composition théorique pour $\text{Cu}_3\text{Pb}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$.

	1	2	3	4	5
Cl.....	0,4	—	—	—	—
PbO.....	33,6	32,6	31,8	32,4	32,29
CuO.....	32,9	30,8	31,8	32,5	33,03
Fe_2O_3	0,6	0	0	—	—
CaO.....	0	0,2	0	—	—
As_2O_5	29,8			31,5	32,16
H_2O	2,8			3,7	2,52
	99,8			99,8	100,00

La bayldonite artificielle vanadifère contient 16,8 % de V_2O_5 .

Conclusions :

Les anciennes analyses souvent effectuées sur des corps impurs (mélange de bayldonite et de duftite) ont pu montrer de fortes variations dans les rapports Pb/Cu. Nos dosages font apparaître la constance du rapport 1/3. Biehl (1919) trouvait dans la bayldonite de Tsumeb une certaine quantité de fer ferreux qu'il pensait devoir remplacer le plomb, nous n'avons pas trouvé cet élément et d'ailleurs les rayons atomiques du plomb et du fer n'autorisent pas ce genre de remplacement.

Déshydratation :

Les courbes de thermobalance données par la bayldonite artificielle ou naturelle, montrent le départ de l'eau d'hydroxyle entre 450° et 510° , mais la bayldonite artificielle retient de l'eau d'interposition qui s'élimine lentement dès la température ordinaire.

Synonymes.

Biehl (1919) décrit la « cuproplumbite » à laquelle il attribuait la formule : $2 \text{R}_3\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 3 \text{R}(\text{OH})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, avec $x = 0$,

ou 2. Ce minéral résultait d'une transformation de la mimétite ; le spécimen n° 7 de « cuproplumbite » nous a donné un diagramme absolument identique à celui de la bayldonite. Nous verrons que la « parabayldonite » décrite par le même auteur est en réalité un terme de passage entre la duftite β et la conichalcite.

En 1951, nous avons décrit sans conclure à l'absolue validité de l'espèce, un arséniate de cuivre et de plomb hydraté provenant du cap Garonne, Var ; son diagramme de poudre effectué sur le produit pur est celui de la bayldonite.

Gisements.

Fron del (1952) cite comme localités : Tsumeb, S. W. A. ; Cornwall et Diou dans l'Allier. Béhier (1943) décrit ce minéral à la Verrière par les Ardillats, Rhône.

La bayldonite a été exploitée à *Tsumeb*.

Nous avons en notre possession quelques spécimens de ce gîte, intéressants au point de vue génétique.

Échantillon n° 4 :

La bayldonite s'est transformée en olivénite, il n'existe pas de limite nette entre ces deux espèces, qui forment parfois un mélange intime.

Le même phénomène apparaît dans deux autres spécimens (Olivénite n° 1 244 O et 260 O) mais la malachite est remplacée par de la rosasite $(\text{Cu, Zn})_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ et de l'azurite.

Généralement le minéral se trouve à Tsumeb en para ou pseudomorphoses de mimétite. Nous avons un échantillon où la schultenite (HPbAsO_4) est entièrement convertie en bayldonite et en duftite β .

Cap Garonne, Var :

Nous avons récemment reconnu ce minéral en cristaux ou en agglomérats cristallins dans la partie ouest de la mine ; il est associé à la duftite α qui lui est antérieure.



FIG. I-19.

A : Bayldonite ;
B : Olivénite ;
C : Malachite.

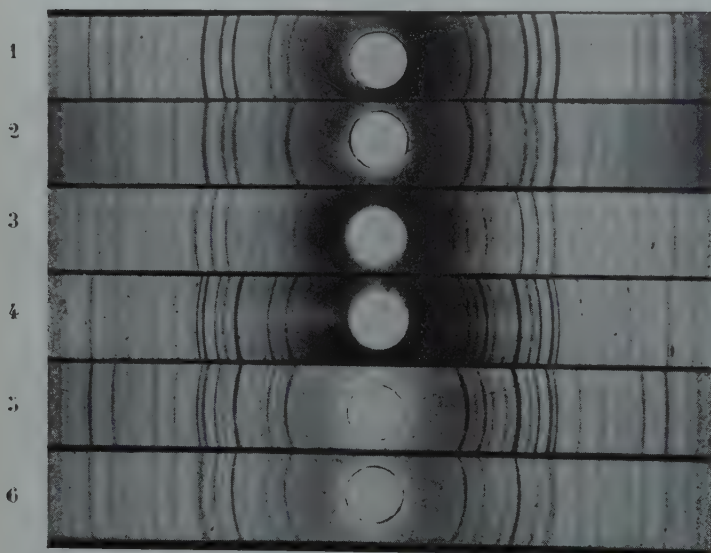
La Rabasse. Ceilhes, Hérault :

Rare, la bayldonite se présente en enduits mamelonnés de 1 mm d'épaisseur, paramorphosant des croûtes de malachite à la surface de galène partiellement transformée en cérusite.

DUFTITE α ET DUFTITE β .

La duftite fut décrite brièvement par Pufahl en 1920, considérant que cette espèce répondait à la formule $2 \text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4 \text{Cu}(\text{OH})_2$; cependant l'auteur rapprochait ce minéral de l'olivénite et Hintze (1931) lui attribua avec réserve la formule $\text{PbCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$.

Richmond (1940) place la duftite dans le groupe de l'ad-



Diagrammes de Debye-Scherrer. $\text{CuK } \alpha$. Chambre de 240 mm.

1. Duftite β . N° 10. Tsumeb, S.W.A.
2. Mottramite β artificielle. N° 293 C.
3. Conichalcite "higginsite". Bisbée. Arizona.
4. Duftite α . N° 61. Tsumeb, S.W.A.
5. Mottramite α . Tsumeb, S.W.A.
6. Descloizite artificielle.

lite et donne ses paramètres. Claringbull (1951) citant de nouveaux gîtes, fournit les diagrammes de duftites provenant de différentes localités et suggère la possibilité d'une série isomorphe avec la conichalcite. Nous avons décrit la duftite du cap Garonne (1952).

Nous disposions de nombreux spécimens pour reprendre l'étude de cette espèce et l'examen systématique de leur diagramme de Debye-Scherrer, nous montra rapidement qu'il existait en réalité deux espèces de symétrie différente.

Matériel.

Tous les minéraux appartiennent au Laboratoire de Minéralogie.)

GROUPE A : *Minéraux fournissant le diagramme de la duftite de Pufahl, que nous appellerons DUFTITE α .*

- N° 1 : Duftite α et azurite, n° D. 61. Tsumeb. S. W. A.
- N° 2 : Duftite α (cristaux vert noir) (« Bleizinkolivenit »), n° 1597 B. Tsumeb. S. W. A.
- N° 3 : Duftite α , olivénite, mottramite, malachite, n° 4018 C. Tsumeb. S. W. A.
- N° 4 : Duftite α , n° C. Cap Garonne, Var.
- N° 5 : Duftite α (cristaux vert noir) (« arsentsumebit »), n° 3575 A. Tsumeb, S. W. A.
- N° 6 : Duftite α , n° AN. 16. Anozel, Vosges.
- N° 7 : Duftite α et duftite β , n° AN. 8. Anozel, Vosges.
- N° 8 : Duftite α , n° AN. 23. Anozel, Vosges.
- N° 9 : Duftite α et duftite β , n° AN. 18. Anozel, Vosges.

GROUPE B : *Échantillons dont les diagrammes sont identiques à celui fourni par le spécimen n° 10 : DUFTITE β .*

- N° 10 : Duftite β (« Pseudobarthit »). Tsumeb. S. W. A., n° 1626 P. (Weigand, Berlin, mai 1927).
- N° 11 : Duftite β et wulfénite, n° 620, Ojuéla Mine, Mapimi, Mexique.
- N° 12 : Duftite β , n° AN. 30. Anozel, Vosges.
- N° 13 : Duftite β , n° AN. 25. Anozel, Vosges.
- N° 14 : Duftite β (cristaux vert malachite), n° 1597 B. Tsumeb. S. W. A.
- N° 15 : Duftite β , n° AN. 4. Anozel, Vosges.

GROUPE C : *Nous rangeons dans ce groupe des duftites β qui représentent des termes de passage plus ou moins homogènes vers la conichalcite.*

N° 16 : Conichalcite plombifère, olivénite et azurite (« Parabayldonit »), n° 7. Tsumeb. S. W. A.

N° 17 : Duftite β sur tennantite (« Olivenit nach tennantit »), n° 874 O. Tsumeb. S. W. A.

N° 18 : Duftite β , n° RG. 3745. Bamba Kilenda, Bas Congo, sondage AK₀4O, carotte 616, profondeur 157 m (1).

DUFTITE α



Propriétés cristallographiques.

Minéral orthorhombique. Frondel (1951) cite les formes observées par Berman qui malgré de très mauvaises réflexions propose pour $a : b : c = 0,869 : 1 : 0,623$.

Richmond (1940) trouve pour la Duftite (origine inconnue) les paramètres $a = 7,50$, $b = 9,12$, $c = 5,90$ Å avec

$$a : b : c = 0,822 : 1 : 0,647.$$

Il utilise un cristal prismatique dont les faces terminales sont 011. Nous avons déterminé les paramètres sur des cris-

taux du spécimen n° 1, prismes courts, parfois légèrement allongés suivant a .
 $a = 7,81$ Å ; $b = 9,19$ Å ; $c = 6,08$ Å ;
 $a : b : c = 0,850 : 1 : 0,662$.

Les diagrammes obtenus étaient généralement très défectueux. Comme pour la bayldonite, des tensions internes ont causé des distorsions du réseau.

Si nous admettons avec Qurashi et Barnes (1954) que la descloizite

$\text{PbZn(VO}_4\text{) (OH)}$ possède comme groupe spatial Pnma (nous avons vérifié qu'une lame de descloizite du Tsumeb de 3 cm² sur 1 mm d'épaisseur, ne présentait aucune piézoélectricité), la mottramite qui lui est isomorphe doit posséder le même

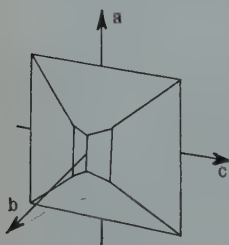


FIG. I-20.

Duftite α du Tsumeb.

(1) Ce spécimen m'a été fort aimablement communiqué par M. CAHEN ; il provient de travaux effectués par le Syndicat de Recherches Minières du Bas et Moyen-Congo.

groupe et il en sera de même de la duftite α dont le diagramme est absolument semblable aux différences paramétriques près.

Faciès. Propriétés physiques.

La duftite α se présente fréquemment en cristaux ou en masses cristallines. A Tsumeb, les individus atteignent 0,5 mm mais tendent à devenir sphérolitiques. Au cap Garonne, en plus des cristaux déjà signalés (Guillemin, 1952) nous avons remarqué la duftite α en croûtes cristallines ou en octaèdres aplatis, atteignant 3/10 de mm. Dans le gîte d'Anozel, le minéral se trouve en cristaux octaédriques très imparfaits (2/10 de mm.), en formations à structure fibroradiée, parfois mamelonnée.

Cassure conchoïdale. Éclat gras. Dureté 4,5. La densité prise sur des cristaux du spécimen n° 1 est de $6,40 \pm 0,02$ (prise 333 mg. Nous avons déduit 1,6 % d'impuretés de densité 2,1).

Propriétés optiques.

La couleur varie du vert noir au vert gris clair, poussière gris vert à vert d'eau. Translucide à opaque. Biaxe négatif. Pléochroïque. Vert à vert noir. 2 V grand. $n_p = 2,04$, $n_m = 2,08$, $n_g = 2,10 \pm 0,01$.

Propriétés chimiques.

Analyse qualitative : Nous avons recherché systématiquement le vanadium, le calcium et le zinc dans des duftites α provenant de diverses localités :

	Tsumeb	Anozel	Cap Garonne
V ₂ O ₅	< 0,05 %	< 0,05 %	< 0,05 %
ZnO	Dosable	< 0,1 %	Dosable
CaO	Dosable	Dosable	Traces

Analyse quantitative :

Nous avons opéré sur des cristaux provenant du spécimen n° 1 (prise 420 mg) en suivant la méthode utilisée pour l'analyse de la duftite α du Cap Garonne (1952).

Le produit pulvérisé était resté un mois dans une étuve à 110°. Après déduction des impuretés argileuses (1,6 %) nous obtenons les résultats suivants :

1° Duftite, n° 61. Tsumeb. Densité 6,40.

2° Même analyse recalculée à 100 après déduction des impuretés.

3° Composition théorique pour $\text{PbCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$.

	1		2		3
PbO.	50,6	51,1	0,229	} 0,245	52,31
CaO	0,9	0,9	0,016		—
CuO	18,6	18,7	0,236	} 0,245	18,65
ZnO	0,7	0,7	0,009		—
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$...	0,6	—			
As_2O_5	26,1	26,3	0,114		26,93
H_2O	2,3	2,3			2,11
	99,8	100,0			100,00

Les analyses qualitatives montrant que la présence du zinc et du calcium n'est qu'accidentelle, nous admettrons pour formule de la Duftite α .



Avec 6,40, comme densité, nous trouvons $Z = 3,94$, donc $Z = 4$.

Déshydratation :

Le départ de l'eau d'hydroxyle a lieu entre 470 et 580°. La Duftite α fond vers 700°.

Synthèses.

a) à partir des constituants.

Placer à 180° pendant 48 heures, 30 cm³ de solution aqueuse contenant 1 mM d'arséniate acide de sodium, 1 mM de nitrate de cuivre et 1 mM de nitrate de plomb.

Nous obtenons un mélange de gerhardtite ($\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH}_3)$) de schulténite (HPbAsO_4) et de Duftite α (diag. 9, tab. I-5), en petits agglomérats cristallins, vert jaune, formés de cristaux

brillants; quelques rares individus atteignent $1/3$ de mm. Les indices sont identiques à ceux de la duftite α naturelle.

La même réaction conduite en milieu alcalin fournit de la bayldonite; nous trouvons donc une confirmation au fait déjà signalé que la duftite α se forme en milieu acide (pH 2,5 à 4) et la bayldonite pour des pH de 5 à 9.

b) à partir de l'arséniate acide de plomb :

1 mM de ce corps, placé à 180° pendant 48 heures, en présence d'une solution aqueuse contenant 1 mM de nitrate de cuivre, se transforme partiellement en petits cristaux vert jaune de duftite α . Un fort excès de cuivre pH 5,5 conduira à la bayldonite.

Nous avons pu obtenir une duftite α légèrement vanadifère (2,5 % de V_2O_5) en plaçant un tube scellé, à 180° pendant trois jours, 1 mM de bayldonite vanadifère artificielle (cf. s. p. 67) et 1 mM de nitrate de plomb dissous dans 30 cm^3 d'eau : une proportion importante de vanadium passe en solution.

Le spectre de la duftite α vanadifère est identique sauf pour la raie fm à 2,98 Å qui pour ce corps est à 3,00 Å.

Stabilité.

La transformation de la duftite α en olivénite, qui se produit dans la nature, peut s'effectuer par action d'une solution concentrée de sulfate de cuivre à 180° pendant trois jours.

Synonymes.

« Arsentsumebite » (*Bull. Soc. franç. Minér.*, 58, 4, 1935) ce minéral, considéré comme une espèce rattachée à la tsumebite, a été présenté par le colonel Vésignié qui l'avait reçu de Hirsh (Munich) en 1935, nous avons le spécimen original (n° 5), qui montre sur de la smithsonite, une croûte mince microcristalline formée par un mélange intime de duftite α avec un peu de bayldonite.

La collection du laboratoire possède un spécimen provenant de Weigand (Berlin), mai 1928; il porte le nom de « Bleikupferarsen », n° 1461 B. Le diagramme de poudre montre qu'il s'agit d'un mélange intime de malachite et de duftite α .

Gisements.

Tsumeb. S. W. A.

L'échantillon n° 3 nous montre une intéressante association la mottramite s'est transformée en duftite α , elle-même convertie en olivénite dont les cristaux sont recouverts de malachite

Cap Garonne. Var (Guillemin. 1952)

Anozel. Vosges :

La duftite α est répandue dans ce gîte mais rarement en cristaux bien définis elle est accompagnée de malachite et de duftite β .



FIG. 1-21.

A : Mottramite; B :
Duftite α ; C : Olivé-
nite; D : Malachite.

DUFTITE β .

$(\text{Pb}, \text{Ca})\text{Cu} (\text{AsO}_4) (\text{OH})$.

Nous désignons sous ce nom, un minéral donnant un spectre homotype mais nettement différent de celui de la duftite α . La duftite β forme une série isomorphe complète avec la conichalcite et partielle avec la mottramite β (hypothétique à l'état naturel).

Faciès, propriétés physiques.

La duftite β appartient au système *orthorhombique* et possède la même symétrie que la conichalcite $P_{21} P_{21} P_{21}$. Nous avons indexé le diagramme de poudre fourni par le spécimen n° 11, d'après celui de la conichalcite (Claringbull, 1951), ce qui nous conduit aux paramètres suivants : $a = 7,49$, $b = 9,36$, $c = 5,91 \text{ \AA}$.

Nous rattacherons à la duftite β , les duftites citées par Claringbull ; il indique 42 % de PbO dans un spécimen de Mapimi ce qui correspond au pourcentage que nous avons trouvé pour l'échantillon n° 10.

La duftite β se présente en cristaux de 0,1 mm de longueur sur 1/100 de mm d'épaisseur à Mapimi ; à Tsumeb, le minéral forme de petits octaèdres de 1/20 de mm, ou bien des parmorphoses polycristallines de mimétite. Dans le gîte d'Anozel

la duftite β apparaît en croûtes mamelonnées sans structure visible.

Cassure conchoïdale, éclat gras.

La densité mesurée sur le spécimen n° 10 avec une prise de 185 mg est de $5,86 \pm 0,03$. Dureté : 4,5,

La couleur varie du vert olive foncé au vert jaune. Pas de clivage. Vert en lumière transmise. Non pléochroïque. L'indice moyen est de $1,97 \pm 0,01$.

Propriétés chimiques. Synthèse.

Analyse qualitative :

Nous avons recherché systématiquement le calcium, le zinc et le vanadium dans les duftites β ; toutes sont calcifères ainsi que le montre le tableau suivant :

Spécimens n°s	10	11	12	13	14	15
V ₂ O ₅	< 0,05 %	+	+	+	< 0,05 %	< 0,05 %
CaO.....	++	++	+	++	+	+
ZnO.....	tr.	f. tr.	< 0,1 %	f. tr.	< 0,1 %	< 0,1 %

Analyse quantitative :

Effectuée sur la duftite β n° 10 par la méthode utilisée pour la duftite α .

Résultats après déduction de 1,2 % d'insoluble :

PbO.....	43,4 = 0,194
CaO.....	3,4 = 0,061
CuO.....	19,9 = 0,250
As ₂ O ₅	30,1 = 0,131
H ₂ O.....	3,2 = 0,178
	<hr/> 100,0

Si nous considérons qu'il y a de l'eau d'interposition, la formule (Pb, Ca)Cu(AsO₄)(OH) convient bien avec un rapport Pb/Ca = 3,2.

La duftite β n'est pas transformée en duftite α par action de l'eau au pH 3 pendant 5 jours à 200°.

Gisements.

Tsumeb S. W. A. : la duftite β s'y trouve en pseudomorphoses de mimétite ou en masses cristallines; elle est accompagnée de duftite α et de malachite qui lui sont postérieures, elle doit souvent être confondue avec la bayldonite, très semblable d'aspect.

Mapimi. Ojuela. Mexique : dans ce gîte, riche en arséniates (adamite, carminite, etc...) la duftite β accompagne la wulfénite et la mimétite.

Brandy Gill. Caldbeck Fells. Cumberland : le minéral signalé dans cette localité est une duftite β comme le montre son diagramme de poudre (Claringbull. 1951).

Anozel. Vosges : la duftite β se trouve en certaine quantité dans ce gîte, elle n'est que rarement cryptocristalline, elle se présente généralement en enduits mamelonnés, étroitement mêlés à la duftite α dont elle se distingue par une teinte plus foncée.

Saint-Nicolas. Giromagny. Ter. de Belfort. M. Curien a récemment trouvé sur les anciennes halles de cette mine, un spécimen de quartz avec malachite, azurite et mimétite, contenant une petite masse radiée de duftite β en fins stalactites vert jauné.

TERMES INTERMÉDIAIRES ENTRE LA DUFTITE β ET LA CONICALCITE PLOMBIFÈRE.

Ces minéraux prouvent l'existence d'une série isomorphe entre la duftite β et la conicalcite.

Faciès. — Propriétés physiques.

Seul l'échantillon n° 18 présente des individus cristallins, allongés, atteignant 1/10 de mm de longueur; les autres spécimens ont un aspect amorphe avec parfois une cassure terreuse. La couleur varie du vert olive au vert jaune pâle. La densité du spécimen n° 16 est de 4,78 (prise de 250 mgs). Les cristaux de l'échantillon n° 18 ont les indices de réfraction suivants :

$n_p = 1,81$; $n_m = 1,84$; très proches de ceux fournis par la conichalcite.

Propriétés chimiques.

L'analyse qualitative montre l'absence de vanadium et de zinc. Nous avons effectué l'analyse quantitative de l'échantillon n° 16.

Résultats :

I = Conichalcite plombifère (« Parabayldonite » n° 7) Tsumeb. S. W. A. Densité = 4,78. Prise de 315 mgs; insoluble déduit : 1,4 %.

II = Composition théorique pour $(\text{Pb}, \text{Ca})\text{Cu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ avec $\text{Pb}/\text{Ca} = \text{I/I}$.

	I	II
$\text{CaO} \dots \dots \dots$	7,6	8,2
$\text{PbO} \dots \dots \dots$	29,6	32,5
$\text{CuO} \dots \dots \dots$	24,3	23,2
$\text{As}_2\text{O}_5 \dots \dots \dots$	33,5	33,5
$\text{H}_2\text{O} \dots \dots \dots$	4,9	2,6
	99,9	100,0

Nous nous trouvons donc bien en présence d'un terme intermédiaire entre la duftite β et la conichalcite. Nous appellerons duftite β les minéraux contenant plus de 32,5 % de PbO et conichalcite plombifère ceux renfermant plus de 8,2 % de CaO .

Déshydratation :

Comme nous pouvions le prévoir le minéral retient une forte quantité d'eau d'adsorption qui s'élimine dès 60°. Le départ de l'eau d'hydroxyle a lieu à 500°.

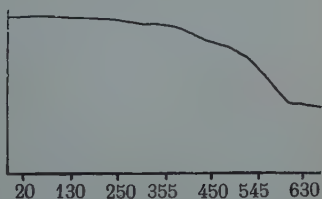


FIG. I-22.

Courbe thermopondérale de la conichalcite plombifère, n° 16.

Synonyme.

La « parabayldonite » (Biehl. 1919) appartient à la série duftite β -conichalcite.

Gisements.

Tsumeb. S. W. A. : nous trouvons ces termes de passage en masses amorphes servant de gangue à des cristaux d'azurite.

Bamba Kilenda. Bas Congo : la conichalcite plombifère contemporaine de cristaux de calcite se présente dans une géode d'une carotte de sondage de calcaire siliceux recoupé par des silicates de cuivre.

Anozel. Vosges. : Ce minéral se trouve en croûtes vert olive clair, avec des silicates de cuivre.

ZEUNÉRITE**METAZEUNÉRITE**

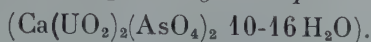
La zeunérite provenant de Weisser Hirsh, fut décrite par Weisbach (1872, 1873, 1877). J. W. Frondel (1951) montra que le minéral devait être appelé métazeunérite pour s'accorder avec la terminologie employée pour l'autunite et la chalcilite ; cet auteur ne put mettre en évidence une espèce naturelle correspondant à la zeunérite. Cependant la partie interne vert foncé d'un cristal de métazeunérite de Schneeberg (n° 321 Z) nous a fourni un spectre de poudre présentant une raie faible à 6,78 Å, raie caractéristique de la zeunérite. Il n'est donc pas exclu que cette espèce puisse exister dans la nature.

Nous avons obtenu la métazeunérite de synthèse en utilisant des méthodes très différentes de celles employées par Winkler (1873).

a) à partir de la métahydrogénuranospinite



Ce produit a été préparé par la méthode de Mrose (1953) (diag. 7, tabl. I-6), traité à 180° par une solution aqueuse de sulfate de cuivre, il se transforme en métazeunérite.

b) *à partir de l'uranospinite synthétique*

Nous avons effectué la synthèse de l'uranospinite suivant la méthode de Mrose, mais sans laisser mûrir le produit dans une solution à 50° pendant 5 mois, c'est pourquoi nous avons obtenu l'uranospinite à 10 H₂O alors que par hydrolyse, Mrose obtenait la forme méta I. L'uranospinite, traitée par du sulfate de cuivre dans les mêmes conditions que la métahydrogenuranospinite, donne de la métazeunérite.

c) *à partir de l'autunite synthétique* (Beintema, 1937).

En faisant agir à 180° pendant 48 heures, de l'eau sur 200 mg d'autunite et 300 mg de biarséniate pentacuprique décahydraté, il apparaît de l'olivénite et de la métazeunérite.

d) *à partir de l'arséniate acide de calcium.*

Le nitrate de cuivre et le nitrate d'uranyle agissant à 180° sur de l'arséniate acide de calcium monohydraté, provoque sa conversion en métazeunérite.

Propriétés de la métazeunérite de synthèse.

Préparée à partir de la métahydrogénuranospinite, elle donne par pseudomorphoses, des lamelles quadratiques vertes dont la taille varie entre 1/10 et 2/100 de mm. Les propriétés optiques en sont : Incolore en lumière transmise, n_o (dans le plan (001)) = 1,656.

La densité est de $3,84 \pm 0,02$.

Composition.

1° Métazeunérite théorique.

2° Métazeunérite préparée à partir de la métahydrogénuranospinite.

	1	2
H ₂ O.....	14,5	13,6
CuO.....	7,76	7,9
CaO.....	—	0

Nous remarquons donc une légère déshydratation du produit

de synthèse, mais l'eau de constitution de la métazeunérite peut varier de 8 à 5 H_2O sans provoquer un changement de la structure.

Déshydratation.

a) *Métazeunérite* :

Les courbes thermopondérales et d'analyse thermique différentielle, nous montrent l'amorce d'un palier à 150° avec apparition de l'hydrate à 2,5 H_2O isostructural avec la métautunite II.

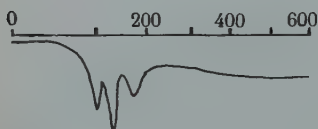


FIG. I-23. — Courbe d'analyse thermique différentielle de la métazeunérite artificielle.

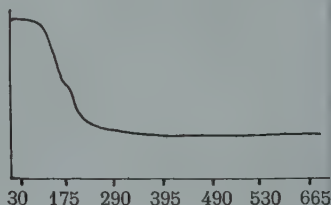


FIG. I-24. — Courbe thermopondérale de la métazeunérite artificielle.

b) *Métahydrogénuranspinite* :

Nous trouvons à 100° une forme à 5 H_2O correspondant au Méta II. Les liaisons de l'eau sont nettement moins fortes que dans la métazeunérite ou l'uranspinite. La métahydrogénuranspinite contient 16,2 % d'eau.

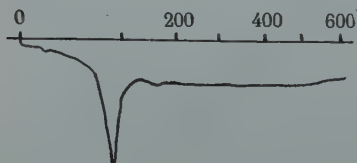


FIG. I-25.
Courbe d'analyse thermique différentielle de la métahydrogénuranspinite de synthèse.

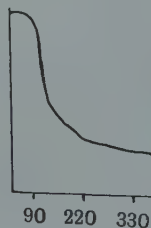


FIG. I-26. — Courbe thermopondérale de la métahydrogénuranspinite artificielle.

c) *Uranospinite* :

Nous remarquons à 90° le passage à la forme méta I, le produit original à 10 H₂O n'en contient plus que 8, puis à 120° nous obtenons la forme méta II. Signalons l'existence d'un crochet exothermique à 40°.

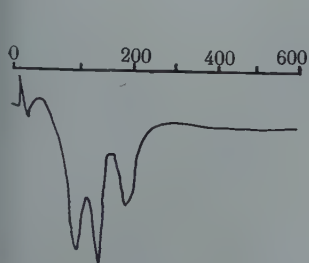


FIG. I-27. — Courbe d'analyse thermique différentielle de l'uranospinite artificielle.

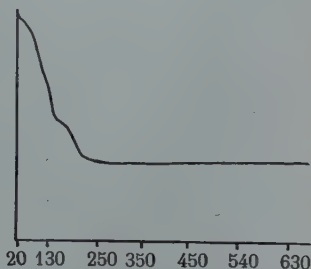


FIG. I-28.
Courbe thermopondérale de l'uranospinite synthétique.

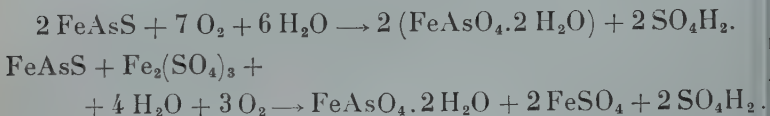
Remarque :

Il nous paraît intéressant de noter la transformation facile des arsénates d'uranium et d'hydrogène (troegerite) ou de calcium (uranospinite) en métazeunérite, ce qui peut expliquer leur rareté dans les gîtes métallifères.

FORMATION DES ARSÉNIATES DE CUIVRE

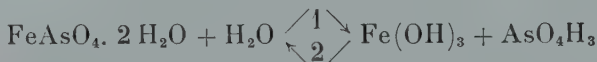
Contrairement au phosphore et au vanadium, l'ion arsénique provient des minéraux sulfurés ou arsénicaux hypogènes. Si nous exceptons les sulfures d'arsenic (réalgar, orpiment), d'importance relative, nous trouvons comme *source principale de l'arsenic* : le *mispickel* puis les *cuires gris*, l'*énargite*, les *sulfoarséniures et arséniures de nickel et de cobalt*, enfin, jouant un rôle effacé, les *sulfoarséniures d'argent*. Il faut, de plus, souligner l'apport non négligeable de l'arsenic contenu en proportions variables, de 10 à quelques milliers de p. p. m., dans des sulfures : pyrite, galène, chalcopryrite.

Le mispickel s'altère facilement en donnant de la scorodite suivant les réactions :



La scorodite formée sera d'autant plus stable que la quantité de pyrite et donc d'acide sulfurique potentiel sera moindre. Nous pouvons alors trouver « un chapeau de scorodite », indice certain de la présence de mispickel en profondeur.

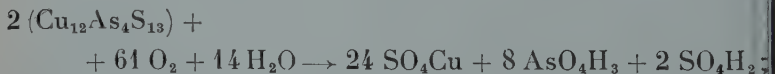
La scorodite soumise à l'action de l'eau peut libérer de l'acide arsénique et former de la limonite :



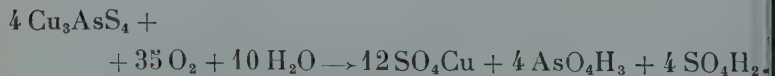
Cette réaction sera accélérée dans le sens 1 par le sulfate ferrique et l'acidité des eaux du gisement. Il apparaît donc des solutions riches en acide arsénique.

Les cuivres gris (tennantite, tétraédrite) et l'énargite contiennent assez de soufre pour solubiliser tout le cuivre lors d'une oxydation :

a) oxydation de la tennantite :



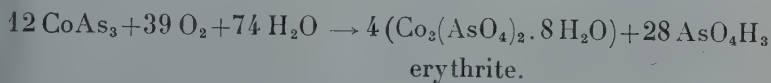
b) oxydation de l'énargite :



Nous voyons que l'oxydation en phase aqueuse de l'énargite conduit à des solutions beaucoup plus acides que celle des cuivres gris. De plus, l'énargite est fréquemment liée à de fortes

quantités de pyrite ce qui augmentera encore l'acidité du milieu et rendra plus aléatoire un dépôt rapide d'arséniates de cuivre; les solutions ne pourront former ces composés que par réaction sur une roche encaissante abaissant le pH (calcaires, dolomies...). Au contraire, les arséniates de cuivre apparaîtront au contact même de la tennantite (Tsumeb, Hassian ed Diab).

Les composés arséniés de cobalt et de nickel donneront de l'acide arsénique parfois sans l'acide sulfurique par le même processus, cas de la smaltite :



Les solutions peu acides d'acide arsénique (faiblement dissocié), favoriseront l'apparition d'arséniates relativement solubles, comme la lindackérite.

Si les solutions asénicales sont faiblement acides, ou si, même fortement acides elles réagissent sur des carbonates existant dans les zones d'oxydation, il y aura précipitation d'arséniates plus ou moins basiques suivant les conditions du milieu.

La dispersion des arséniates de cuivre sera plus forte que celle des arséniates de plomb, qui, plus insolubles et plus stables, seront formés les premiers.

Les composés arséniatés peuvent être redissous lors d'une variation accidentelle du pH des eaux supergènes et se redéposer d'une façon périodique.

Un rôle important est joué par le gaz carbonique dans le cycle des arséniates cuprifères; l'olivénite peu soluble dans l'eau distillée (7,4 mg par litre Mas 1949) voit sa solubilité considérablement augmenter dans une eau carbonatée; nous avons vu le même phénomène se manifester nettement pour la tyrolite.

Nous avons résumé dans un tableau la paragenèse des arséniates de cuivre d'après les résultats obtenus au cours de nos recherches.

Soulignons enfin la fréquence des arsénates de cuivre dans la nature. Ils doivent apparaître dans tous les gîtes contenant des cuivres gris et, par leur présence dans un « gossan », ils seront un indice de l'existence de ces minéraux en profondeur. La dispersion des arsénates de cuivre par rapport aux minerais primaires sera fonction de leur teneur en pyrite.

BIBLIOGRAPHIE — GÉNÉRALITÉS

- GUILLEMIN (1952). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 75, 92.
 GUILLEMIN (1953). — Microanalyse qualitative appliquée à la détermination des espèces minérales, Paris.
 HINTZE (1921-1933). — *Handbuch der Mineralogie*, Berlin, 1, Abt., Hälfte, 1, 4, Abt., 2 Hälfte.
 LACROIX (1910). — *Minéralogie de la France*, Paris, IV.
 LARSEN (1921). — *U. S. Geol. Survey*, Bull. n° 679.
 MEYROWITZ (1952). — *Amer. Mineral.*, 37, 853.
 PALACHE, BERMAN, FRONDEL (1944, 1951). — *Dana's System of Mineralogy*, New-York, vol. I, vol. II.

BIBLIOGRAPHIE DES ARSÉNIATES DE CUIVRE

- BEINTEMA (1938). — *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 57, 155.
 BEHIER (1943). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 66, 25.
 BIEHL (1919). — *Inaug. Dissert.*, Münster.
 BERRY (1946). — *Amer. Mineral.*, 31, 243.
 — (1948). — *Amer. Mineral.*, 33, 193.
 — (1951). — *Amer. Mineral.*, 36, 484.
 BREITHAUPT (1823). — *Charakt. Min. System*.
 — (1837). — *J. prakt. Chem.*, Dtsch., 10, 505.
 — (1847). — *Neues Jahrb. Mineral.*, 218.
 CHURCH (1865). — *J. Chem. Soc.*, G. B., 18, 265.
 — (1895). — *Mineral. Mag.*, G. B., 11, 6.
 CLARINGHULL (1951). — *Mineral. Mag.*, G. B., 29, 609.
 COLORIANO (1886). — Thèse, Paris, n° 374.
 DEBRAY (1861). — *Ann. Chim. Phys.*, 3, 61, 419.
 DES CLOIZEAUX (1845). — *Ann. Chim.*, Fr., 13, 420.
 DUBIER (1926). — *Les espèces minérales du Limousin*, Limoges.
 FISCHER (1944). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 105, 268.

- FOSHAG (1924). — *Amer. Mineral.*, 9, 30.
- FRIEDEL et SARASIN (1876). — *Bull. Soc. Chim.*, Fr., 2, 25, 482.
— (1879). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 2, 153.
- FRITZCHE (1849). — *Pogg. Ann.*, 77, 180.
- FRONDEL (1951). — *Amer. Mineral.*, 36, 249.
- GOGUEL (1894). — Thèse, Paris, n° 831.
- GOLDSMITH (1877). — *Proc. Acad. nat. Sci. Philadelphia*, 192.
- GOLDSZTAUB (1932). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 55, 7.
- GROTH (1879). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 3, 99.
— (1898). — *Tabellarische Übersicht der Mineralien*, Braunschweig
4^e ed.
- GUÉRIN et MAS (1948). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 226, 1615.
- GUÉRIN et DUC-MAUGÉ (1952). — *Bull. Soc. Chim.*, Fr., 518.
- GUILLEMIN (1951). — *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 89, n° 1, 69.
— (1952). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 75, 92.
- HAIDINGER (1828). — *Handbuch der bestimmenden Mineralogie*, Vienne
509.
- HERMANN (1858). — *J. prakt. Chem.*, Dtsch., 73, 212.
- HERITSCH (1937). — *Z. Kristallog.*, Dtsch., 98, 351.
— (1938). — *Z. Kristallog.*, Dtsch., 99, 466.
- HIRSCH (1890). — Thèse Inaug. Dissert., Halle.
- HURLBUT (1942). — *Amer. Mineral.*, 27, 586.
- KARSTEN (1801). — *Ges. nat. Freunde*, Berlin, N, 3, 288.
- KLUMMP (1937). — *Chem. Abstr.*, U. S. A., 31, 500.
- KOKKOROS (1953). — *Tschermarks Minér. Petrog. Mitt.*, 3, 295.
- MAS (1948). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 227, 1245.
— (1949). — *Ann. Chim.*, Fr., 12, 4, 477.
- MOROZEWICZ (1918). — *Bull. Internation. acad. Sci.*, Cracovie, Cl. Sc.
Sér. A, 4.
- M'ROSE (1948). — *Amer. Mineral.*, 33, 449.
— (1953). — *Amer. Mineral.*, 38, 1159.
- PARK (1940). — *Industr. Engng. Chem.*, anal. Ed., U. S. A., 12, 97.
- PELIGOT (1861). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 53, 209.
- PUFAHL (1920). — *Cbl. Miner.*, 295.
- QURASHI et BARNES (1953). — *Amer. Mineral.*, 38, 557.
— (1954). — *Amer. Mineral.*, 39, 416.
- RICHMOND (1940). — *Amer. Mineral.*, 25, 441.
- SALKOWSKY (1868). — *J. prakt. Chem.*, Dtsch., 104, 166.
- SANDBERGER (1885). — *Untersuchungen über Erzgänge*, 11, Wiesbaden.
- SHANNON (1922). — *Proc. U. S. nation. Mus.*, 62, art. 9.
- STRUNZ (1939). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 104, 496.
- STUTZER (1906). — *Z. prakt. Geol.*, Dtsch., 14, 294.
- UNGEMACH (1906). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 29, 257.
— (1936). — *Bull. Ass. Phil.*, A. L., 8, 227.

- VOGEL (1853). — *Jb. Geol. Reichaust.*, 535.
VOGL (1853). — *Jb. Geol. Reichaust.*, 3, 552.
VON BORN (1772). — *Lythophylacium Bornianum*, I, Prague.
WEISBACH (1872). *Jahrb. Miner.*, 207.
— (1873). — *Jahrb. Miner.*, 315.
— (1877). — *Ber-hüttenmann. Monatsh. Oesterr.*, 42, 53.
WERNER (1788). — *Berg. Journ.*, 11, 503.
— (1793). — *Karst. Wern.*, 43.
— (1817). — *Letztes Minéral.-System*, Freiberg.
WINKLER (1873). — *J. prakt. Chem.*, Dtsch., 7, 115.
WOLFE (1940). — *Amer. Mineral.*, 25, 799.
ZIPPE (1847). — *Böhm. Ges. Abh.*, (5), 4. 649.
-

TABLEAU I-1

Diagrammes de Debye-Sherrer.

Intervalles réticulaires en kX ; $\lambda \text{ Cu } K\alpha = 1.537 \text{ kX}$.

1. Cu(OH)_2 préparé par la méthode de Péligré.
2. As_2O_5 2 CuO 3 H_2O .
3. As_2O_5 5 CuO 5 H_2O .
4. As_2O_5 3 CuO (arséniate neutre de Coloriano).
5. Euchroïte Libethen. Hongrie.
6. Euchroïte artificielle, n° 169.
7. Olivénite artificielle, n° 32 BB.
8. Staszicite n° 80. S.

1	4	5	6	7	8
5,96 fff	5,95 f	7,17 F	7,27 F	5,96 fm	5,95 f
5,30 F	4,74 ff	5,17 F	5,26 F	4,84 mF	4,86 fm
4,13 fff	4,19 n	4,95 mF	4,99 mF	4,19-fm	4,21 f
3,72 F	3,86 ff	4,47 f	4,51 ff	3,81 f	3,81 ff
2,91 f-ff	3,56 ff	3,65 mF	3,68 mF	3,20 ff	—
2,62 mF	3,23 ff	3,58 f	—	2,97 F	2,98 m
2,49 mf	3,11 F	3,26 ff	—	2,71 ff	—
1,79 ff	3,02 F-FF	3,14 f	—	2,65 m	2,67 fm
1,72 mf	2,84 F-FF	3,07 f	—	2,47 F	2,44 fm
1,71 mf	2,74 ff	3,00 f	2,92 mf	2,39 mF	2,34 f
1,63 fff	2,63 mF	2,89 mF	—	1,88 fm	—
1,47 ff	2,49 f	2,83 fff	—	1,69 fff	—
	2,43 f	2,79 FF	2,81 F	1,65 fff	—
	2,38 ff	2,59 mF	2,62 mF	1,61 fff	1,61 ff
	2,33 ff	2,51 mF	2,53 mF	1,57 f	—
2	2,27 ff	2,30 mf	2,33 f	1,48 ff	—
7,80 FF	1,99 f	2,23 f	2,26 f	1,32 ff	—
5,77 ff	1,93 ff	2,21 f	2,19 f	1,25 ff	—
3,93 F	1,90 ff	2,16 mf	—	—	—
3,55 ff	1,88 ff	2,09 ff	—	—	—
3,27 ff	1,67 ff	2,05 ff	2,04 mf	—	—
3,09 FF	1,65 f	2,04 fff	—	—	—
2,844 mF	1,61 ff	2,02 f	—	—	—
2,62 mF	1,58 ff	1,92 mf	1,94 mF	—	—
2,53 ff	1,55 ff	1,90 f	1,89 f	—	—
2,40 f	1,54 ff	1,87 fff	—	—	—
1,96 ff	1,48 f	1,82 ff	1,81 ff	—	—
1,64 ff	1,45 f	—	1,77 ff	—	—
1,59 mF	1,42 ff	1,75 f	1,75 f	—	—
1,50 ff	—	1,71 ff	1,69 f	—	—
	—	1,68 mf	—	—	—
	—	1,62 mf	—	—	—
3	—	1,58 fff	1,59 ff	—	—
5,06 ff	—	1,53 mf	1,54 m	—	—
3,93 F	—	1,48 mf	1,46 f	—	—
3,53 F	—	1,42 mf	1,40 fff	—	—
3,16 f	—	—	1,37 fff	—	—
2,87 ff	—	—	1,35 fff	—	—
2,54 F	—	—	1,33 fff	—	—
2,23 ff	—	—	—	—	—
1,77 ff	—	—	—	—	—

Intensité soulignée =
raie large.

TABLEAU I-2

Diagrammes de Debye-Scherrer.

Intervalles réticulaires en kX; λ Cu K α = 1.537 kX.

1. Erinite. La Verrière-en-les-Ardillats (Rhône).
2. Erinite artificielle, n° 231.
3. Pseudomalachite. Montebbras. Creuse.
4. Pseudomalachite artificielle, n° 230.
5. Langite. « Trichalcite », n° U. S. N. M. 95.683 — Utah.
6. Langite, n° La. 53.115. Cornwall.
7. Tyrolite « Trichalcite », n° 124. Utkinskoï Rudnick.
8. Tyrolite. Penamellera. Asturies.

1	2	3	4	6	7	8
5,45 fff	—	4,77 f	4,75 f	—	—	27,98 FFF
4,81 fm	—	4,47 F	4,47 F	7,08 F	13,82 mF	14,11 F
4,61 mF	—	—	3,70 ff	6,30 f	—	5,59 f
—	4,57 f	3,46 mF	3,46 m	5,36 mf	—	5,26 fm
—	3,67 ff	3,28 fff	—	3,90 f	4,87 m	4,84 mF
3,52 F	3,52 ff	3,11 m	3,11 m	3,55 f	—	4,43 m
3,34 fff	—	2,97 f	2,97 ff	3,17 f	—	4,33 f
3,20 F	3,18 ff	2,83 f	2,89 m	2,66 f	4,48 fm	4,00 ff
3,09 F	3,10 ff	2,71 f	2,71 m	2,58 ff	3,53 ff	3,82 fff
3,01 mF	—	2,40 F	2,40 m	2,507 f	—	3,61 f
2,88 fff	—	2,31 m	2,31 f	2,189 f	3,30 ff	3,42 f
—	2,81 f	2,22 m	2,24 f	2,116 f	3,12 m	3,25 ff
2,73 ff	—	2,09 f	2,09 ff	2,008 f	2,98 fff	2,97 F
2,56 fff	—	1,97 f	—	1,808 f	2,81 fm	2,69 F
2,53 ff	—	1,84 f	—	1,730 ff	2,71 ff	2,45 ff
2,46 F	—	1,76 f	5	1,667 ff	2,58 ff	2,34 f
2,41 F	—	1,73 fm	—	1,503 ff	—	—
2,34 f	2,37 ff	1,66 ff	10,49 fff	—	—	—
2,30 f	2,29 ff	1,62 ff	7,40 F	—	2,27 fff	—
2,27 f	—	1,59 f	6,37 f	—	—	—
2,22 fff	—	1,55 f	5,32 f	—	—	—
2,16 ff	—	1,52 ff	3,87 fm	—	—	—
2,10 fff	—	1,49 f	3,55 fm	—	—	—
2,06 fff	—	1,42 f	3,17 f	—	1,67 fff	—
1,87 ff	—	1,39 ff	2,65 fm	—	—	—
1,82 fff	—	—	2,59 ff	—	—	—
1,79 fff	—	—	2,50 fm	—	—	—
1,77 f	—	—	2,19 fff	—	—	—
1,72 fff	—	—	2,11 ff	—	—	—
1,68 fff	—	—	—	—	—	—
1,64 m	—	—	1,734 ff	—	—	—
1,57 f	—	—	—	—	—	—
1,55 f	—	—	—	—	—	—
1,52 ff	—	—	—	—	—	—
1,45 ff	—	—	—	—	—	—
1,42 ff	—	—	—	—	—	—
1,34 ff	—	—	—	—	—	—

Raie soulignée = raie large.

TABLEAU I-3

Diagrammes de Debye-Scherrer.

Intervalles réticulaires en kX ; λ Cu $K\alpha = 1.537$ kX .

1. Biarséniate pentacuprique hydraté.
2. Lindackérite fibreuse. Joachimstal. Bohême.
3. Lindackérite, n° 5. Joachimstal. Bohême.
4. Biarséniate pentacuprique décahydraté, après deux heures à 80°.
5. — — — — — après deux jours à 80°.
6. Lindackérite, n° 5, après deux jours à 80°.

1	2	3	4	5	6
10,95 F	10,14 FF	10,37 FF	22,57 f	—	7,74 FF
—	—	8,02 f	10,95 m	—	5,85 ff
5,92 ff	5,89 ff	6,13 f	8,73 mF	8,56 m	5,12 fff
—	4,97 fff	5,89 ff	—	6,97 fff	4,52 ff
—	—	5,17 fm	5,87 ff	5,81 fff	3,99 ff
4,58 ff	4,51 fff	5,02 ff	4,64 f	4,62 f	3,79 fff
3,92 f	3,94 f	4,81 ff	3,92 fm	3,90 fm	3,68 F
—	—	4,52 ff	3,45 ff	3,41 ff	3,46 m
—	—	4,22 ff	3,11 f	3,09 f	3,27 m
—	—	4,03 m	3,02 ff	2,98 f	3,16 ff
—	—	3,84 ff	2,85 ff	—	3,05 m
—	—	3,67 fm	2,71 ff	2,77 fff	2,93 f
3,17 ff	3,18 m	3,52 ff	2,60 ff	2,66 fff	2,80 mF
3,07 ff	3,07 f	3,40 f	2,56 ff	2,59 ff	2,60 FF
2,93 f	2,94 ff	3,27 f	2,47 fff	2,37 fff	2,37 ff
2,83 ff	2,85 ff	3,17 m	2,31 ff	2,29 fff	2,27 ff
2,67 fff	2,66 ff	3,08 f	1,59 ff	1,57 fff	2,13 fff
2,47 fff	—	2,94 f	—	—	2,01 f
2,29 fff	—	2,88 f	—	—	1,95 ff
—	—	2,68 f	—	—	1,85 ff
—	—	2,63 f	—	—	1,78 ff
—	—	2,56 f	—	—	1,75 ff
—	—	2,50 ff	—	—	1,58 f
—	—	2,39 f	—	—	1,53 ff
1,60 ff	1,58 ff	2,27 f	—	—	—
—	—	2,22 ff	—	—	—
—	—	2,05 ff	—	—	—
—	—	1,95 ff	—	—	—
—	—	1,62 ff	—	—	—
—	—	1,60 ff	—	—	—

TABLEAU I-4

Diagrammes de Debye-Scherrer.

Intervalles réticulaires en kX; λ Cu K α = 1.537 kX.

1. Lavendulanite. Cap Garonne. Var. extinction droite, après trois jours à 75°, la première raie correspond à une distance interréticulaire de 9,58 kX.
2. Lavendulanite. Freirini. Chili.
3. Lavendulanite artificielle. n° 206.
4. Sampléite. Chuquicamata. Chili.
5. Tyrolite Penamellera.
6. Tyrolite — (48 heures à 110°).
7. — — (2 heures à 250°).
8. — — (2 heures à 700°).
9. — Tintic. Utah.

1	2	3	4	5	6	8
9,74 FF	9,75 FF	9,79 FF	9,58 FF	27,98 FFF	25,91 F	7,43 F
7,00 f	7,00 f	6,97 f	6,84 mF	14,11 F	11,91 f	4,76 m
—	—	—	—	5,59 f	5,50 fff	4,62 ff
5,52 f	—	—	—	5,26 fm	4,75 ff	4,01 fm
4,87 mF	4,86 fm	4,91 m	—	4,84 mF	3,51 ff	3,70 F
—	—	—	4,72 f	4,43 m	2,94 fm	3,33 F
4,39 mF	4,40 f	4,40 ff	—	4,33 f	2,65 f	3,03 ff
—	—	—	4,29 F	4,00 ff	—	2,89 F
3,99 ff	—	—	—	3,82 fff	—	2,76 F
—	—	—	3,88 mF	3,61 f	—	2,57 F
—	—	3,54 ff	—	3,42 f	—	2,50 FF
3,24 ff	—	3,28 f	3,22 fm	3,25 ff	—	2,31 FF
3,11 mF	3,10 mF	3,11 F	3,03 FF	2,97 F	—	2,20 m
2,96 ff	—	2,97 F	2,88 fm	2,69 F	—	2,08 ff
—	2,89 ff	—	2,79 fm	2,45 ff	—	2,00 ff
—	2,75 ff	2,75 mF	2,68 fm	2,34 f	—	1,92 ff
2,64 } fm	—	2,63 }	—	2,10 ff	—	1,85 F-FF
2,61 }	—	—	—	1,89 ff	—	1,81 ff
—	—	—	2,56 fm	1,78 f	—	1,74 ff
2,51 ff	2,48 ff	2,49 m	2,40 fm	1,70 f	7	1,70 ff
—	1,97 ff	1,95 ff	1,91 fm	—	—	1,66 ff
—	—	—	—	—	4,71 ff	1,60 f
1,85 ff	1,83 ff	1,81 f	1,79 mF	—	3,98 ff	1,57 f
1,82 ff	1,76 ff	—	1,71 F	—	3,46 ff	1,50 fm
1,79 fm	—	1,66 ff	1,61 fm	—	3,15 fff	1,46 fff
1,66 ff	1,55 ff	1,56 ff	1,45 mF	—	2,97 fff	1,40 fff
1,55 ff	1,47 ff	—	1,44 mF	—	2,79 fff	1,37 fff
1,48 ff	1,42 ff	1,41 ff	1,37 mF	—	2,59 f	1,35 fff
1,41 f	—	1,37 ff	—	—	—	1,26 fff
—	1,21 ff	—	1,21 mf	—	—	—
—	—	—	—	—	—	9
—	—	—	—	—	—	27,13 F
—	—	—	—	—	—	13,55 mF
—	—	—	—	—	—	5,52 f
—	—	—	—	—	—	5,20 f
—	—	—	—	—	—	4,78 m
—	—	—	—	—	—	4,36 f
—	—	—	—	—	—	2,94 m
—	—	—	—	—	—	2,66 m
—	—	—	—	—	—	2,33 f

TABLEAU I-5

Diagrammes de Debye-Scherrer.

Intervalles réticulaires en kX ; λ Cu $K\alpha = 1.537$ kX .

1. Conichalcite de Kef El Agab. Tunisie.
2. Conichalcite artificielle, n° 196.
3. Clinoclasite. Hassian Ed Diab. Maroc.
4. Bayldonite de Cornwall, n° 3575 A.
5. Bayldonite artificielle, n° 285 C.
6. $Pb_2Cu_2(AsO_4)_2(OH)_2$ de synthèse, n° 285 B.
7. Mottramite β artificielle, n° 156 A.
8. Duftite α , n° 61. Tsumeb. S. W. A.
9. Duftite α artificielle, n° 266.

1	2	3	4	5	6	8	9
5,77 mF	5,72 mF	7,18 f	4,91 mf	4,88 mf	4,88 mf	5,02 fm	5,02 fm
4,92 f	4,92 f	6,07 mF	4,49 m	4,49 m	4,49 m	4,59 f	4,59 f
4,10 mF	4,08 mF	4,61 fff	—	4,17 fff	—	—	—
3,91 f	3,89 ff	4,34 mF	—	—	3,44 ff	4,20 m	4,21 fm
3,70 f	3,68 ff	3,59 FFF	3,37 ff	3,37 fff	—	3,94 f	3,94 f
3,43 f	3,41 ff	3,13 F	3,22 F	—	—	—	—
3,24 ff	3,22 ff	2,86 f	3,18 F	3,16 F	3,18 F	3,55 f	3,58 ff
3,13 F	3,11 F	—	—	2,95 fff	—	—	—
2,89 ff	—	2,65 fff	2,93 m	2,90 m	2,80 m	3,25 F-FF	3,25 F
2,84 F	2,83 F	2,53 ff	2,70 mF	2,67 mF	2,67 mF	—	—
2,59 F	2,59 F	2,45 f	2,64 mF	—	2,54 mf	2,98 fm	2,98 fm
2,55 mF	2,54 mF	2,29 f	2,54 mf	2,51 mf	2,43 mf	2,84 F	2,84 m
2,46 ff	2,45 fff	2,24 ff	2,46 mf	2,46 mf	—	2,64 F	2,66 F
2,38 fff	2,37 fff	2,14 ff	2,29 f	—	2,24 m	2,56 mF	2,57 ml
2,34 ff	2,33 fff	2,10 ff	2,24 m	2,24 m	2,13 f	2,48 ff	2,50 f
2,28 fff	2,28 ff	2,03 fff	2,16 fff	2,16 fff	1,91 fff	2,38 ff	2,40 f
2,06 m	2,04 m	1,85 fff	—	—	1,79 ff	2,38 m	2,30 fm
1,96 ff	1,95 fff	1,72 fff	1,90 fff	—	1,72 ff	2,23 ff	2,20 ff
1,85 ff	1,84 ff	1,67 fff	1,89 f	1,88 f	1,59 ff	2,19 ff	2,11 fff
1,82 ff	1,82 ff	1,60 fff	1,81 ff	1,81 ff	1,45 f	2,09 f	2,06 fm
1,80 ff	1,80 ff	1,53 f	1,75 f	—	—	2,05 fm	1,95 fff
1,71 mF	1,71 mF	1,49 ff	1,72 ff	1,73 ff	7	1,96 ff	1,87 m
1,60 mF	1,60 mF	1,41 fff	1,71 ff	—	5,09 mF	1,93 ff	1,78 m
1,56 f	1,555 f	—	1,69 ff	1,69 ff	4,66 ff	1,87 m	1,72 fff
1,52 f	1,52 f	—	1,64 ff	—	4,48 fff	1,85 ff	1,65 ml
1,48 fff	1,47 fff	—	1,61 fff	1,60 fff	4,28 fm	1,82 ff	1,63 fm
1,46 f	1,45 ff	—	1,57 ff	1,57 ff	4,00 f	1,81 ff	1,53 ff
1,44 fff	1,44 fff	—	1,46 f	1,46 f	3,65 fm	1,78 ff	1,50 fff
1,38 fff	1,37 ff	—	—	—	3,55 f	1,77 ff	1,45 fff
1,30 mf	1,29 ff	—	—	—	3,38 ff	1,75 fff	1,40 fff
1,21 ff	—	—	—	—	3,31 F	1,71 f	1,35 f
—	—	—	—	—	3,11 ff	1,64 m	1,25 f
—	—	—	—	—	2,95 m	1,62 m	—
—	—	—	—	—	2,78 f	1,58 f	—
—	—	—	—	—	2,75 f	1,53 fm	—
—	—	—	—	—	2,69 m	1,49 f	—
—	—	—	—	—	2,62 ff	1,45 f	—
—	—	—	—	—	2,59 ff	1,38 f	—
—	—	—	—	—	2,42 ff	—	—
—	—	—	—	—	2,30 mF	—	—
—	—	—	—	—	2,20 ff	—	—
—	—	—	—	—	2,08 fm	—	—
—	—	—	—	—	1,97 ff	—	—

TABLEAU I-6

Diagrammes de Debye-Scherrer.

Intervalles réticulaires en kX; λ Cu $K\alpha = 1.537$ kX.

1. Conichalcite « higginsite ». Bisbee. Arizona.
2. Duftite n° 1626 P, « pseudobarthite » Tsumeb.
3. Conichalcite plombifère n° 7, « parabayldonite » Tsumeb
4. Métazeunérite. Ambert (Loire)
5. Métazeunérite préparée à partir de l'autunite.
6. Métazeunérite préparé à partir de l'arséniate acide de calcium.
7. Métahydrogenuranospinite de synthèse.
8. Uranospinite de synthèse.

1	2	3	4	5	6	7
5,81 f	—	5,84 ff	8,65 F	8,65 F	8,65 F	8,86 FF
4,91 f	4,99 fm	4,86 ff	5,43 mf	5,45 mf	5,45 mf	5,59 fm
—	4,71 f-ff	—	4,96 m	4,97 mf	5,02 m	5,10 fm
—	—	4,53 ff	4,32 f	4,31 f	4,34 ff	4,43 fm
4,40 fm	4,44 m	4,09 mF	3,67 mF	3,67 F	3,70 mF	3,78 F
3,92 ff	—	—	3,50 mF-F	3,52 mF	3,52 mF-F	3,59 F
3,69 ff	3,74 ff	3,69 f	3,26 m	3,25 mF	3,27 mF	3,34 FF
3,42 ff	3,47 ff	—	2,95 f	2,96 f	2,97 f	3,03 fm
3,23 ff	3,32 ff	3,29 ff	—	2,66 f	—	2,79 ff
3,11 mF	3,14 F-FF	3,11 F	2,55 ff	2,55 f	—	2,73 m
2,85 mF-F	2,95 fff	2,93 f	—	—	2,52 f	2,61 f
—	2,89 F	2,84 mF	2,48 ff	2,49 ff	—	2,54 fm
2,59 mF-F	2,61 F-FF	2,59 F	2,39 ff	2,40 ff	2,41 ff	2,45 m
2,46 ff	2,50 f	2,46 f	2,23 ff	2,23 ff	—	2,32 ff
2,37 ff	2,41 ff	2,38 f	—	2,17 ff	—	2,30 f
2,29 ff	—	—	—	2,13 ff	—	2,21 f
—	2,25 fm	2,21 f	2,06 ff	2,07 ff	—	2,17 f
2,04 f	2,07 f	2,04 f	1,99 ff	1,99 fm	—	—
1,84 f	1,85 fm	1,84 f	—	1,92 fff	—	—
1,80 f	—	—	—	1,79 f	—	—
1,71 m	1,74 fm	1,71 fm	1,77 fff	1,77 f	1,78 f	—
1,60 mF	1,62 m	1,60 m	—	1,64 f	1,77 f	—
1,56 f	1,58 f	1,56 f	1,55 fff	1,55 fm	1,74 ff	8
1,52 f	1,56 ff	1,53 f	—	—	1,65 f	10,03 mF
1,46 f	1,47 ff	1,46 ff	—	—	1,60 ff	6,62 ff
1,29 fm	1,44 ff	1,38 ff	—	—	1,58 ff	4,91 fm
—	1,38 ff	1,30 f	—	—	1,57 mF	4,44 fff
—	1,34 ff	1,24 ff	—	—	1,40 ff	3,52 F
—	1,31 f	1,21 f	—	—	1,38 f	3,34 m
—	—	—	—	—	1,35 ff	2,88 f
—	—	—	—	—	1,33 ff	2,68 ff
—	—	—	—	—	—	2,50 f
—	—	—	—	—	—	2,47 f
—	—	—	—	—	—	2,24 f
—	—	—	—	—	—	2,18 fff
—	—	—	—	—	—	2,14 fff
—	—	—	—	—	—	2,04 fff
—	—	—	—	—	—	1,89 ff
—	—	—	—	—	—	1,84 fff
—	—	—	—	—	—	1,77 ff
—	—	—	—	—	—	1,68 fff
—	—	—	—	—	—	1,59 ff
—	—	—	—	—	—	1,57 fff

ROTATION DES IONS CN^- DANS LES CRISTAUX DE KCN

PAR JEAN-PAUL MATHIEU,

Laboratoire des Recherches Physiques, Sorbonne, Paris.

Sommaire. — La polarisation de la raie Raman due à l'ion CN^- dans les cristaux cubiques de KCN montre qu'un désordre d'orientation de ces ions s'établit progressivement entre -100°C et la température ordinaire.

1. — Le cyanure de potassium KCN forme des cristaux cubiques au-dessus de 168°K ; au-dessous de cette température, les cristaux sont orthorhombiques. Il existe deux phases de même symétrie pour NaCN, la température de transformation étant ici voisine de 288°K .

Bijvoet et ses collaborateurs (1938) ont établi la structure des formes orthorhombiques : les ions CN^- y sont tous parallèles entre eux. Le volume de la maille ne varie pas sensiblement lors de la transition. Dans les phases cubiques, les centres de gravités des ions CN^- et K^+ (ou Na^+) ont une répartition dont la symétrie est analogue à celle des ions Cl^- et K^+ dans le chlorure de potassium (groupe O_h^5 — Fm 3 m). Mais les ions CN^- n'ayant pas la symétrie sphérique, on ne peut trouver de groupe infini du système cubique compatible avec la répartition précédente et dans lequel ces ions occupent des positions homologues. On peut alors faire diverses hypothèses : ou bien les ions CN^- tournent (Pauling, 1930) ou oscillent (Frenkel, 1935) autour d'axes passant par leurs centres de gravité et orientés de façon désordonnée ; ou bien, ils ont des orientations moyennes d'équilibre bien définies, dans lesquelles leur axe de révolution coïncide avec un axe ternaire du réseau cubique. Dans les deux premières hypothèses, l'ensemble des ions CN^- est isotrope ; dans la dernière, quatre orientations sont possibles pour chaque ion et il faut qu'elles aient une distribution statistique où toutes sont réalisées avec d'égales probabilités.

L'étude de la diffusion des rayons X par les cristaux cubiques de KCN et de NaCN n'a pas permis de distinguer entre les différentes suppositions que l'on vient d'envisager (Bijvoet et Lely 1940 ; Siegel 1949). Les courbes représentant la chaleur spécifique en fonction de la température (Messer et Ziegler, 1941) montrent un point λ à 168°K pour KCN. Ce fait est compatible avec les trois hypothèses faites plus haut. Pour aller plus loin, les auteurs cherchent à calculer la part de la chaleur spécifique due aux mouvements des ions CN^- , en admettant, faute de données expérimentales, que la part due aux vibrations des réseaux CN^- et K^+ , ainsi que la différence $c_p - c_v$, sont les mêmes pour le cyanure et le chlorure de potassium. Le résultat de ces calculs approximatifs est en faveur d'une rotation gênée des ions CN^- , devenant plus libre à mesure que la température s'élève au-dessus du point de transition.

2. — L'étude du spectre de diffusion des cristaux cubiques de KCN doit, en principe, permettre de distinguer entre l'ordre ou le désordre d'orientation des ions CN^- .

Le spectre Raman de tous les cyanures simples contient une raie dont le nombre d'ondes est voisin de 2080 cm^{-1} ; elle provient de la vibration interne de l'ion CN^- , caractérisée par une coordonnée normale q . La polarisabilité de cet ion est représentable par un ellipsoïde de révolution. A la diffusion Raman se rattache un tenseur de polarisabilité dérivé qui, rapporté à ses axes principaux, s'écrit :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial q} \right)_0 = \begin{vmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_3 \end{vmatrix} \quad (1)$$

Dans l'hypothèse d'une orientation désordonnée des axes ioniques de rotation ou de libration, les ions CN^- doivent diffuser dans le cristal comme dans un milieu fluide. En particulier, éclairons dans une direction Ox (fig. 1) le cristal orienté d'une façon quelconque, en polarisant le faisceau lumineux

de façon que le champ électrique E vibre suivant Oy , et mesurons le facteur de dépolarisation ρ de la raie Raman diffusée dans la direction Oy , c'est-à-dire le rapport de l'intensité i du

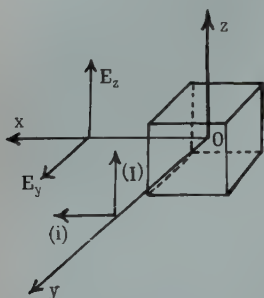


FIG. 1.

Orientation du cristal.

rayonnement polarisé suivant Ox à l'intensité I du rayonnement polarisé suivant Oz . On a (Cabannes, 1932)

$$\rho = \frac{i}{I} = 1. \quad (2)$$

L'intensité totale diffusée par unité de volume est :

$$I + i = \frac{1}{15} (\epsilon_3 - \epsilon_1)^2 q^2 E^2.$$

Supposons maintenant que la direction moyenne des liaisons C-N soit celle des axes ternaires du cristal. Orientons, dans la figure 1, le parallélépipède cristallin taillé de façon que deux faces p du cube soient normales à Oz , deux faces b_1 du dodécaèdre rhomboïdal normales à Ox , deux autres faces b_2 normales à Oy . Deux des quatre axes ternaires, que nous numérotions I et II, sont alors dans le plan xOz et font avec Ox des angles dont le cosinus vaut $\sqrt{\frac{2}{3}}$; les deux autres (III et IV) sont dans le plan yOz et font avec Oy des angles dont le cosinus a la valeur précédente. Le tenseur (1) rapporté aux axes $Oxyz$, a l'expression suivante, pour les ions I et III

$$\left(\frac{\partial T}{\partial q} \right)_I = \frac{1}{3} \begin{vmatrix} 2\epsilon_3 + \epsilon_1 & 0 & \sqrt{2}(\epsilon_3 - \epsilon_1) \\ 0 & 3\epsilon_1 & 0 \\ \sqrt{2}(\epsilon_3 - \epsilon_1) & 0 & 2\epsilon_1 + \epsilon_3 \end{vmatrix} \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial q} \right)_{III} = \frac{1}{3} \begin{vmatrix} 3\epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & 2\epsilon_1 + \epsilon_3 & \sqrt{2}(\epsilon_3 - \epsilon_1) \\ 0 & \sqrt{2}(\epsilon_3 - \epsilon_1) & 2\epsilon_1 + \epsilon_3 \end{vmatrix} \quad (4)$$

Le tenseur relatif à l'ion II diffère de (3) par le signe du coefficient transversal. Il en est de même du tenseur de l'ion IV

par rapport à (4). Le calcul des intensités peut se faire en admettant soit que les vibrations des ions sont incohérentes, soit qu'elles sont couplées. Dans le premier cas, on doit observer une raie Raman due à la vibration CN . Dans le second (Couture et Mathieu, 1948), il doit apparaître dans le spectre une raie de type A et une raie de type F provenant de la décomposition de la vibration précédente. On observe, en fait, une seule raie à 2076 cm^{-1} , ce qui peut aussi bien être dû à l'absence de couplage qu'à une différence trop faible entre les fréquences des raies A et F. Mais le résultat de l'expérience suivante ne dépend pas de l'une ou de l'autre hypothèse : orientons la vibration lumineuse incidente E suivant Oy , ce qui élimine la raie A dans la seconde hypothèse. À partir des tenseurs (3) et (4), on trouve que la raie Raman doit avoir les caractères suivants :

$$\rho = 0 \quad (5)$$

$$i = 0, \quad I = \frac{4}{9} (\varepsilon_3 - \varepsilon_1)^2 q^2 E^2.$$

En comparant les formules (2) et (5) on voit que la mesure du facteur de dépolarisation de la raie à 2076 cm^{-1} doit permettre de distinguer entre l'ordre et le désordre d'orientation des ions CN^- .

3. — On obtient parfois des cristaux de cyanure de potassium limpides et atteignant un volume de l'ordre du centimètre cube, en maintenant à 18°C des solutions de ce sel dans l'eau et en absorbant la vapeur d'eau par de la soude. Le spectre de diffusion a été étudié au moyen d'un appareil analogue à celui de Bouttier (1950), dont la figure 2 représente une coupe schématique. Le cristal C est en contact avec les parois d'une chambre de cuivre F divisée, afin de laisser passer les rayonnements incident et diffusé, en quatre compartiments qui communiquent entre eux. Il y circule de l'azote, provenant en A de l'évaporation de ce gaz liquéfié et aspiré en P par une pompe. La température est mesurée à l'aide d'un couple thermoélectrique dont une soudure est placée au contact du cristal, à l'abri du rayonnement. Elle est réglée au moyen de la chambre

manométrique M, récipient clos en cuivre, qui s'adapte dans l'axe de la chambre F et communique par le tube T avec un manomètre à mercure. Lorsque l'air contenu dans M s'échauffe sa pression croît, déplace le mercure qui actionne, au moyen d'un relais, la pompe aspirant l'azote. Le dispositif est enfermé dans un vase de Dewar D, dont les fenêtres, planes et exemptes

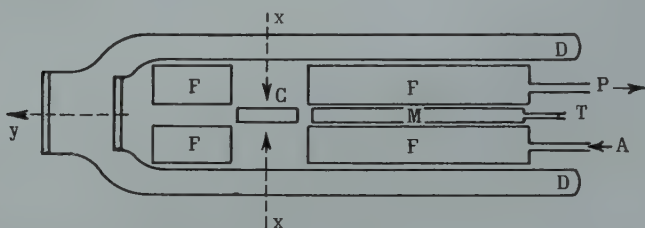


FIG. 2. — Mesures de diffusion à basse température.

A : arrivée du courant d'azote ; C : cristal ; D : dewar ; F : chambre de cuivre ; M : chambre manométrique de régulation de température ; P : aspiration de l'azote.

de trempe, laissent sortir le rayonnement diffusé suivant Oy. On obtient ainsi une température constante à $\pm 2^\circ \text{C}$ pendant les dizaines d'heures que dure la pose. Le spectre était excité par la radiation 4358 Å de deux arcs à vapeur de mercure placés symétriquement dans la direction xx' ⁽¹⁾. Dans les conditions expérimentales, la raie étudiée était faible. Le contraste entre son image et le fond continu du spectre était médiocre et l'incertitude absolue sur les mesures de ρ , faite par photométrie photographique, était de 0,1 à 0,2.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

T°K	188	218	298	303
ρ	$\leq 0,1$	0,6	1,1	1,0

Malgré leur imprécision, ces nombres montrent nettement qu'un état de désordre s'établit progressivement dans le

(1) Il faut choisir avec soin les feuilles polarisantes qui servent à donner la vibration E_y , car de nombreux échantillons commerciaux polarisent très imparfaitement la lumière bleue et laisseraient une composante E_z qui fausserait les valeurs de ρ .

cristaux cubiques de KCN, à mesure que la température s'élève au-dessus de celle du point de transformation. Nos mesures ne permettent pas d'établir la loi de cet établissement. Elles conduisent à rejeter l'hypothèse d'une répartition moyenne des axes des ions CN^- suivant les axes ternaires du cristal à la température ordinaire, mais ne permettent pas de distinguer entre l'hypothèse de Pauling et celle de Frenkel.

BIBLIOGRAPHIE

- BIJVOET et LELY (1940). — *Rec. Trav. chim.*, Pays-Bas, 59, 905.
BOUTTIER (1950). — *Thèse*, Paris.
CABANNES (1932). — *Ann. Phys.*, Fr., 18, 285.
COUTURE et MATHIEU (1948). — *Ann. Phys.*, Fr., 3, 521.
FRENKEL (1935). — *Acta physicochim.*, U.S.S.R., 3, 23.
MESSER et ZIEGLER (1941). — *J. amer. chem. Soc.*, 63, 2703.
PAULING (1930). — *Phys. Rev.*, U.S.A., 36, 430.
SIEGEL (1949). — *J. chem. Phys.*, U.S.A., 17, 1146.
VERWEEL et BIJVOET (1938). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 100, 201.
-

INTENSITÉ DE LA DIFFUSION DES RAYONS X PAR EFFET COMPTON DANS L'ALUMINIUM

PAR H. CURIEN ET C. DEROCHE,

Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie
de la Faculté des Sciences, Paris.

Sommaire. — On a mesuré le pouvoir diffusant par effet Compton dans un échantillon polycristallin d'aluminium. La méthode utilisée est basée sur l'emploi d'un filtre permettant de distinguer ce pouvoir diffusant de celui qui résulte de l'agitation thermique des atomes. Le pouvoir diffusant Compton ainsi mesuré est inférieur à celui que la théorie prévoit pour l'atome libre.

Un faisceau de rayons X monochromatique tombant sur un corps matériel est diffusé dans toutes les directions. Une partie du rayonnement diffusé est cohérente, de longueur d'onde égale à la longueur d'onde incidente; elle donne lieu à interférences dans des directions bien déterminées (anneaux de Debye-Scherrer lorsque le diffuseur est polycristallin. Nous ne nous intéressons qu'aux diffuseurs à l'état solide). Une autre partie échange de l'énergie avec les ondes d'agitation thermique qui se propagent spontanément dans le diffuseur. Ces échanges d'énergie font varier très légèrement la longueur d'onde (de l'ordre de 10^{-2} UX) et donnent naissance à une diffusion dirigée dans toutes les directions que nous appellerons *diffusion par agitation thermique*.

Enfin, une dernière partie échange de l'énergie avec les électrons des atomes du diffuseur. Elle est également diffusée dans toutes les directions et peut être de longueur d'onde nettement accrue (de l'ordre de 10 UX): c'est la *diffusion par effet Compton*. L'étude de cette diffusion Compton et surtout de sa *distribution spectrale* a fait l'objet de très nombreuses recherches entre 1925 et 1940 [bibliographie dans J. W. M. Du Mond et H. A. Kirkpatrick (1937)]. Un des buts essentiels de ces tra-

vaux était de démontrer que l'élargissement de la bande Compton était bien conforme à la théorie de Du Mond (1933) et d'en déduire les fonctions radiales de répartition des quantités de mouvement des électrons dans les atomes. Pour déterminer les fonctions de répartition dans les atomes *libres*, il était de beaucoup préférable d'utiliser un diffuseur à l'état gazeux. En effet, la répartition des moments est différente pour les atomes engagés dans un cristal et la bande de Compton obtenue après diffusion est différente de celle qu'on obtiendrait avec un atome libre. Toutes les étude de *forme de bandes Compton* et leur interprétation constituent un ensemble de très beaux travaux dus essentiellement à J. M. Du Mond, H. A. Kirkpatrick et leurs collaborateurs.

Cependant le *rapport des intensités* des rayonnements diffusés par agitation thermique et par effet Compton et sa variation en fonction de l'angle de diffusion n'ont été mesurés que dans un petit nombre de cas et les résultats des divers auteurs sont, en général, très discordants [comparer, par exemple, les travaux de Ross (1925), De Foe (1926), Wog (1926), Jauncey et Boyd (1926), Albrecht (1929), Wollan (1933), Backhurst (1934), Kirkpatrick, Ross et Ritland (1936)]. En général, cependant, les résultats expérimentaux montrent que l'intensité diffusée par effet Compton est inférieure aux valeurs prévues par la théorie généralement admise [Wentzel (1927), Waller (1928), Waller et Hartree (1929), Heisenberg (1931), Bewilogua (1931)]. Laval (1948) a montré expérimentalement que la diffusion par effet Compton, pour les atomes engagés dans des cristaux, était certainement plus faible que celle prévue par la théorie pour l'atome libre, surtout aux faibles angles de diffusion. Il a pu montrer en effet que, dans certains cas, l'intensité *totale* diffusée donnée par ses mesures était inférieure à l'intensité prévue théoriquement pour l'effet Compton seul. Il en donne une explication en faisant remarquer que, dans un cristal, toutes les énergies ne sont pas permises pour les électrons de recul arrachés aux atomes par effet Compton.

Dans un travail récent, Alexopoulos et Brogren (1953) ont fait une analyse spectrale du rayonnement X diffusé par le

diamant. Ils ont pu mettre en évidence un brusque début de la bande de Compton du côté des faibles longueurs d'onde ; entre la longueur d'onde initiale et ce début de la bande, il y a donc un domaine de longueurs d'onde interdit, qui correspond bien, quantitativement, à une bande d'énergie interdite pour les électrons.

L'étude des intensités diffusées par effet Compton présente donc en soi un grand intérêt théorique, puisqu'elle pourrait en principe fournir des renseignements sur le comportement des électrons dans les solides. La connaissance de ces intensités est, d'autre part, indispensable dans les travaux sur l'agitation thermique dans les cristaux : en effet, il est facile, au moins dans les cas simples, de remonter des intensités de rayons X diffusés par agitation thermique des atomes dans les cristaux (en dehors des réflexions sélectives) à la dynamique du cristal [Laval (1943), Curien (1952)]. Mais les mesures portent sur un flux diffusé global qui comporte à la fois la diffusion par agitation thermique et la diffusion Compton. Il faut connaître cette dernière pour pouvoir la retrancher.

Choix de la méthode.

Étant donné un flux émis par un diffuseur sous un angle déterminé par rapport au faisceau incident monochromatique, il suffit en principe de faire l'analyse spectrale du faisceau diffusé pour séparer la part de l'agitation thermique et la part de l'effet Compton. C'est sur ce principe qu'ont été faites la plupart des études de formes de bandes Compton (Du Mond, Kirkpatrick). Malheureusement, les intensités diffusées sont déjà faibles par rapport à l'intensité du faisceau incident et l'analyse spectrale de ces faibles flux est longue et délicate. Elle nécessite un spectrographe très lumineux (multispectrographe de Du Mond, spectrographe à cristal courbé du type Cauchois). Par photographie, elle exige des poses très longues. Alexopoulos et Brogren (1953) utilisent pour l'analyse du faisceau diffusé un spectrographe à cristal courbé et un compteur Geiger. Mais ils irradiant le diffuseur directement avec le

faisceau issu du tube à rayons X, sans interposition de monochromateur.

Or, si la présente étude ne porte que sur l'aluminium polycristallin, nous avons en vue l'étude de l'effet Compton dans les monocristaux pour essayer de mettre en évidence une anisotropie éventuelle de cet effet. Il sera alors nécessaire d'utiliser un faisceau de rayons X incident aussi parallèle que possible et de recueillir le faisceau émergent dans un angle solide petit (une photométrie doit n'intéresser qu'un domaine aussi ponctuel que possible de l'espace réciproque, voir Curien 1952). C'est pourquoi nous avons renoncé à l'utilisation du spectromètre à cristal courbé qui n'est très lumineux que s'il est éclairé en rayonnement largement divergent.

La méthode mise en œuvre ici pour l'analyse du faisceau diffusé est basée sur l'emploi d'un filtre (des méthodes de ce genre avaient déjà été indiquées ou utilisées dans d'autres conditions par Wollan (1934) et Kappeler (1936)).

Principe de la méthode.

Le rayonnement X est fourni par un tube T, à anticathodes interchangeables suivi d'un monochromateur M à cristal courbé. Le spectrographe utilisé est celui décrit par Curien (1952) et Olmer (1948), schématisé sur la figure 1. Le détecteur de rayons X est une chambre d'ionisation C, à laquelle

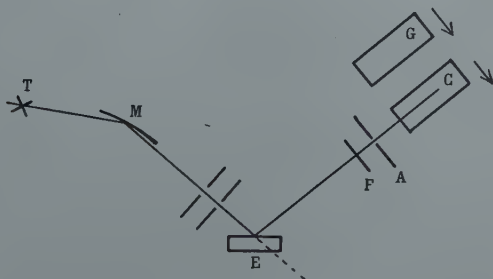


Fig. 1. — Schéma du spectrographe. T : emplacement du tube à rayons X ; M : monochromateur ; E : échantillon étudié ; F : filtre amovible ; A : fente d'entrée du détecteur ; C : chambre d'ionisation ; G : compteur de Geiger. Une translation permet de substituer G à C devant la fente A.

on peut substituer par simple glissement devant la fente d'entrée A, un compteur de Geiger G.

Dans les expériences décrites ici, nous n'avons utilisé que le compteur. Un filtre plan F peut être interposé sur le trajet des rayons diffusés entre l'échantillon E et la fente d'entrée A du détecteur. Le monochromateur M isole une des radiations caractéristiques (K ou L) de longueur d'onde λ_E émises par l'anticathode. Le filtre escamotable est une feuille constituée par un élément dont une arête d'absorption est située à une longueur d'onde λ_A supérieure à λ_E , mais très voisine. La bande Compton est centrée sur la longueur d'onde λ_C donnée par la formule classique :

$$\lambda_C = \lambda_E + \lambda_0 (1 - \cos \varphi) \quad (1)$$

$$\text{avec} \quad \lambda_0 = \frac{h}{m_0 c} = 0,024 \text{ U X}$$

$$\varphi = \text{angle de diffusion}$$

On voit sur la figure 2 que lorsque φ est assez grand pour que λ_C soit nettement supérieur à λ_A , l'interposition du filtre

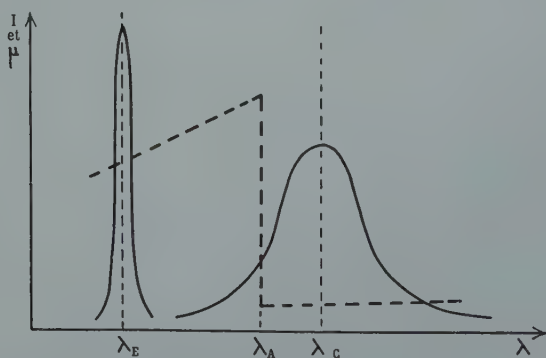


FIG. 2. — Schéma de principe de l'effet d'un filtre sur le rayonnement diffusé. λ_E : longueur d'onde monochromatique incidente ; λ_A : arête d'absorption du filtre ; λ_C : longueur d'onde du maximum de la bande Compton.

En traits pleins : allure spectrale du rayonnement diffusé dans une direction.

En pointillés : coefficient d'absorption du filtre.

Le filtre arrête les radiations de longueur d'onde λ_E (intensité de diffusion thermique) et laisse passer les radiations plus longues (effet Compton).

permet d'absorber presque complètement le rayonnement de longueur d'onde λ_E sans affecter sensiblement le rayonnement Compton. Pour un angle donné, une photométrie sans filtre donne l'intensité diffusée totale, et une photométrie avec filtre conduit à l'intensité Compton seule.

Réalisation et difficultés pratiques.

Il est facile de trouver des couples anticathode-filtre correspondant à des longueurs d'onde très voisines (avec $\lambda_E < \lambda_A$) (voir Curien (1955)). Pour le présent travail, nous avons utilisé une *anticathode de tungstène* et un *filtre de nickel*. Le monochromateur M isole la radiation caractéristique $L\alpha_1$ ($\lambda_E = 1473,37$ U X). La raie $L\alpha_2$ ($\lambda = 1484,42$) est d'intensité beaucoup plus faible (voir Compton et Allison (1936) p. 644). On s'est assuré par analyse du faisceau incident à l'aide d'un monocristal de calcite substitué à l'échantillon E (fig. 1) en position de réflexion sélective que le faisceau issu du monochromateur M ne contenait pas en proportion décelable la composante $L\alpha_2$.

L'arête d'absorption K du nickel est située à $\lambda_A = 1485$ U X. Malheureusement cette arête d'absorption n'est pas franche (Beeman et Friedman (1939 et 1940), Cauchois Y. (1949) (1950) (1953)). Elle présente une chute en deux temps et une structure fine très accentuée du côté des faibles longueurs d'onde.

Cette structure de la discontinuité d'absorption et le fait que la bande Compton est large viennent compliquer sérieusement l'interprétation des résultats. Pour l'ensemble des angles de diffusion φ où l'étude des intensités est certainement la plus intéressante ($0 < \varphi < 90^\circ$); au schéma de la figure 2, il faut substituer celui plus compliqué de la figure 3.

Soit I_0 l'intensité totale diffusée sous un angle φ mesurée sans filtre et I_1 l'intensité mesurée dans les mêmes conditions, mais avec interposition du filtre F. Les mesures faites au compteur G. M. ne sont pas absolues (c'est-à-dire que les intensités mesurées ne peuvent être que comparées entre elles et

non pas à l'intensité du faisceau incident). Pour chaque valeur de φ le résultat expérimental exploitable est dont le rapport : $R = I_1/I_0$ de l'intensité I_1 mesurée avec filtre à l'intensité I_0 mesurée sans filtre.

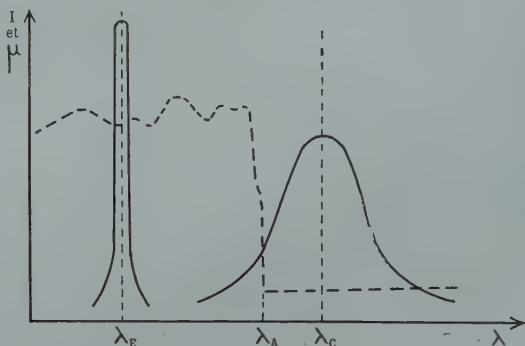


FIG. 3. — Schéma réel correspondant aux schémas de principe de la figure 2. L'arête d'absorption n'est pas franche. Pour les valeurs de φ (donc de λ_C) intéressantes, la bande de Compton ne se trouve pas entièrement dégagée par rapport à l'arête d'absorption du filtre.

On peut écrire :

$$(2) \quad R = \frac{I_T \exp(-\mu_E d) + \int I_C(\lambda) \exp(-\mu d) d\lambda}{I_T + \int I_C(\lambda) d\lambda}$$

avec I_T = intensité diffusée par agitation thermique

$I_C = \int I_C(\lambda) d\lambda$ = intensité diffusée par effet Compton

μ_E = coefficient linéaire d'absorption du filtre pour la longueur d'onde λ_E

d = épaisseur du filtre

Écrivons (2) sous la forme

$$(3) \quad R = \frac{\rho \exp(-\mu_E d) + S}{\rho + 1}$$

$$\text{avec} \quad \rho = I_T/I_C \quad (4)$$

$$S = \int I_C(\lambda) \exp(-\mu d) d\lambda / \int I_C(\lambda) d\lambda \quad (5)$$

$$\text{d'où :} \quad \rho = \frac{S - R}{R - \exp(-\mu_E d)} \quad (6)$$

R est fourni par l'expérience.

La plaquette de nickel utilisée comme filtre a une épaisseur de 0,01 mm. On en déduit la valeur de $\exp(-\mu_E d) = 0,0728$ (valeur que nous avons d'ailleurs contrôlée par une expérience directe). Donc, si on peut calculer a priori le rapport S, nos expériences nous permettront de déterminer :

$$\rho' = I_T/I_C \text{ en fonction de } \varphi.$$

Calcul du rapport S.

Pour calculer S, il faut connaître $I_C(\lambda)$ c'est-à-dire la forme de la bande de Compton. Cette forme se déduit théoriquement d'une façon très simple de la répartition radiale des quantités de mouvement des électrons dans l'atome, répartition qui peut se calculer à l'aide d'une formule donnée par Podolsky et Pauling (1929), en utilisant des constantes d'écran proposées par Slater (1930). Les calculs ont été faits par Kirkpatrick, Ross et Ritland (1936) pour tous les atomes de numéro atomique entre 1 et 18. Ces atomes donnent les formes des bandes Compton pour un angle $\varphi_0 = 90^\circ$ et une longueur d'onde incidente $\lambda_0 = 0,5 \text{ \AA}$. Or, d'après la théorie de Du Mond, on

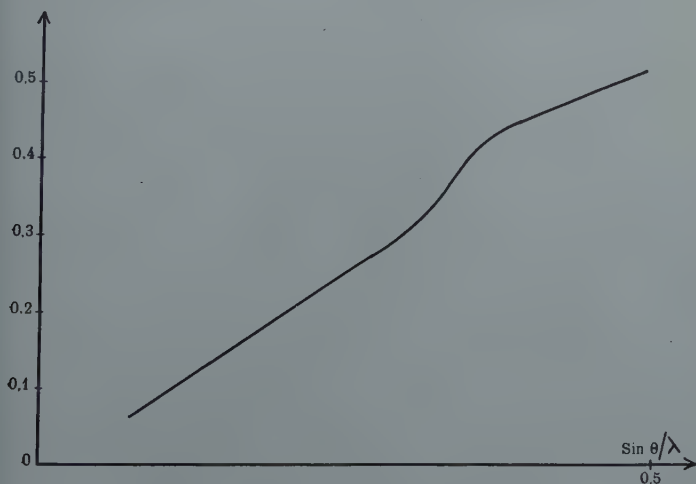


FIG. 4. — Variation avec $\theta = \varphi/2$ du rapport calculé :

$$S = \int I_C(\lambda) \exp(-\mu d) d\lambda / \int I_C(\lambda) d\lambda$$

peut obtenir la forme de la bande pour une longueur d'onde incidente λ et un angle de diffusion φ , en faisant subir simplement à la courbe donnée pour φ_0 et λ_0 une affinité suivant l'axe des abscisses de rapport $\lambda \sin (\varphi/2)/\lambda_0 \sin (\varphi_0/2)$.

Connaissant, d'autre part, la variation du coefficient μ du filtre en fonction de λ (Cauchois, 1949) on peut calculer le rapport S (fig. 4).

En réalité, les calculs de Kirkpatrick, Ross et Ritland sont relatifs aux atomes libres et la forme de la bande Compton est certainement différente pour les atomes engagés dans les cristaux. Les travaux expérimentaux de ces mêmes auteurs ont montré, par exemple, que dans le cas des éléments très légers tels que Be, les largeurs de bandes expérimentales étaient beaucoup plus grandes que celles prévues pour les calculs relatifs à l'atome libre. Il est probable que cet écart diminue quand le nombre atomique augmente. Dans le cas de l'aluminium, on peut donc sans doute considérer les formes de bandes calculées, dans le cas de l'atome libre, comme une approximation acceptable. (En raison de cette incertitude sur la largeur de la bande Compton, il nous a paru superflu de faire une correction pour tenir compte de la largeur de la raie d'émission $L\alpha_1$ du tungstène.)

Corrections d'absorption.

Il faut envisager diverses corrections entraînées par l'inégalité des longueurs d'onde Compton et thermique. La plaque d'aluminium étudiée (polie électrolytiquement) est toujours placée de telle façon que l'angle d'entrée et de sortie des rayons X soient égaux (fig. 4), et l'échantillon est assez épais pour ne se laisser traverser que par une partie négligeable du faisceau incident. Comme les longueurs d'onde Compton sont légèrement plus grandes, elles sont un peu plus absorbées dans l'échantillon. Il convient alors de corriger le rapport g par un facteur de correction qui a été calculé et ne dépasse pas 2 % dans nos expériences.

Nous avons vérifié que les différences *d'absorption par l'air*

sur le trajet des rayons diffusés n'introduisaient pas d'erreur appréciable et que, d'autre part, le rendement du compteur était le même pour les différentes longueurs d'onde.

Influence de la divergence des faisceaux.

Pour chaque photométrie, on a déterminé le domaine de divergence (lieu dans l'espace réciproque des extrémités des vecteurs de diffusion contribuant à cette photométrie) (voir Olmer 1948, Curien 1952). La construction de ce domaine de divergence tient compte à la fois de la géométrie du faisceau

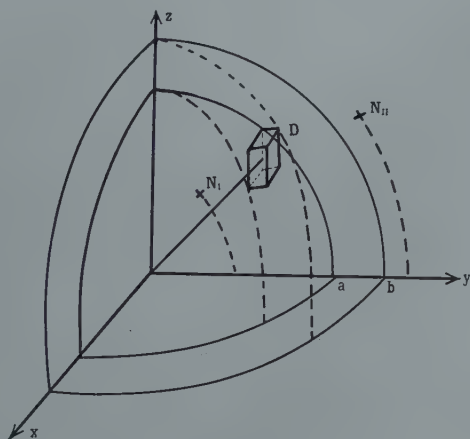


FIG. 5 a. — Divergence des faisceaux.

On considère un réseau réciproque fixe et on fait tourner le domaine de divergence. Le volume intéressé par une photométrie est la couche sphérique balayée par le domaine de divergence D.

incident et de celle du faisceau diffusé admis dans le détecteur. Comme l'échantillon étudié est polycristallin, les réseaux réciproques des cristallites prennent toutes les orientations possibles. Si on fixe, au contraire, le réseau polaire, le volume intéressé par une photométrie pour l'ensemble des cristallites est la couche sphérique obtenue en faisant tourner autour de l'origine le domaine de divergence D (fig. 5 a).

Envisageons un rabattement de tous les nœuds du réseau

réciroque sur un axe (Oy par exemple) (fig. 5 b) : la zone de divergence pour une photométrie y est représentée par le seg-

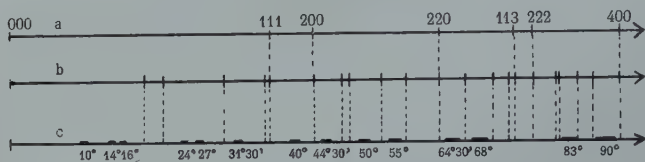


FIG. 5 b. — Rabattement sur un axe : les nœuds du réseau réciroque se rabattent suivant le schéma a. Le schéma b correspond à l'harmonique de la radiation incidente. Le schéma c représente les domaines où ont été faites les mesures.

ment ab. Les longueurs à partir de l'origine sur cet axe représentatif sont proportionnelles à $\frac{\sin \theta}{\lambda_E}$ (module du vecteur de diffusion : $X = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$).

Chaque mesure est faite pour un angle tel que le segment ab ne contienne aucun nœud. Le monochromateur M (fig. 1) laisse également passer le rayonnement harmonique de longueur d'onde d'émission $\lambda_{E/2}$, $\lambda_{E/3}$. Ces harmoniques peuvent donner lieu à de faibles réflexions sélectives sur l'échantillon. Nous avons donc également évité les points de l'axe de rabattement correspondant aux réflexions sélectives de l'harmonique 2.

Cette construction du domaine de divergence et le rabattement sur un axe a le double intérêt de nous permettre de choisir les angles φ qui évitent les réflexions sélectives et d'indiquer le domaine de variation de φ pour une photométrie donnée.

Résultat des mesures et interprétation.

Les résultats des mesures sont donnés sur la fig. 6. Pour chaque mesure, on a figuré sur l'axe des abscisses le rabattement du domaine de divergence (segment ab de la figure 5). Par la formule (6) on en déduit les valeurs de ρ .

En fait, il est plus intéressant de connaître en fonction de φ le pouvoir diffusant $(^1) P_c$ par effet Compton, qu'on peut comparer directement aux valeurs prévues par la théorie de Waller et Wentzel. Il est très difficile de calculer, à priori, de façon satisfaisante le pouvoir diffusant P_T dû à l'agitation thermique dans le cas d'un solide polycristallin. Mais, si on fait

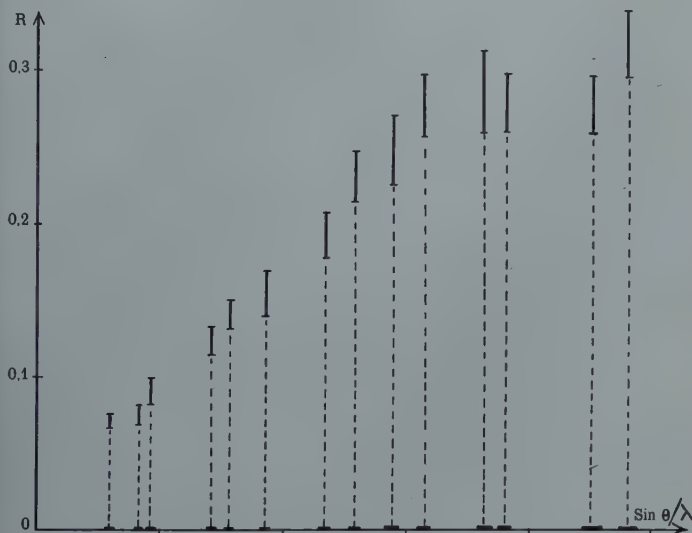


FIG. 6. — Rapport des intensités mesurées avec et sans filtre. Pour chaque mesure, on a figuré sur l'axe des abscisses le domaine de divergence en $\frac{\sin \theta}{\lambda} \cdot (\theta = \varphi/2)$.

une mesure absolue (rapportée au faisceau incident) de l'intensité diffusée globale, on en déduit le pouvoir diffusant global $P_g = P_T + P_c$. Ces mesures ont été faites sur l'aluminium polycristallin, à l'aide d'un spectromètre du même type, mais en utilisant la chambre d'ionisation par Laval (1939), c'est

(1) Le pouvoir diffusant (voir Laval 1939) représente la fraction d'énergie diffusée, par électron, dans un petit angle solide $d\omega$ autour du rayon diffusé moyen considéré, rapportée à l'énergie diffusée par un électron libre de Thomson dans les mêmes conditions.

pourquoi il ne nous a pas été nécessaire de les répéter. Des valeurs de P_g et de on déduit P_c :

$$P_c = P_g / (1 + \rho).$$

Nous avons représenté sur la fig. 7 les valeurs de P_c ainsi déterminées et, en traits pointillés, la courbe donnée par la théorie de Wentzel et Waller pour l'atome libre.

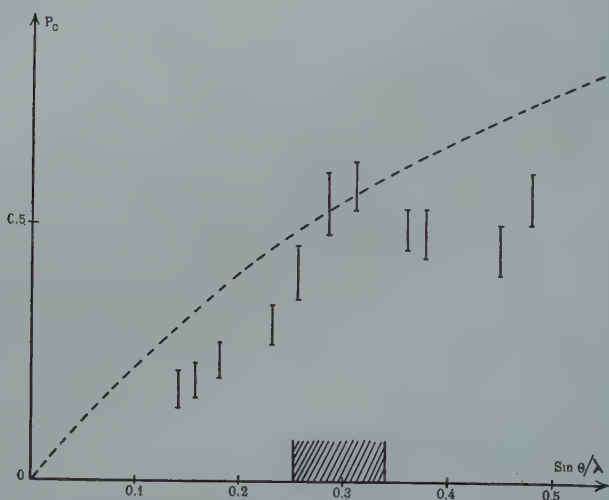


FIG. 7. — Pouvoir diffusant par effet Compton dans l'aluminium : courbe en pointillés : valeur calculée par la théorie de Waller-Wentzel pour l'atome libre ; points expérimentaux : valeurs déterminées par étude d'un échantillon polycristallin. La partie hachurée correspond aux mesures dont l'interprétation est incertaine.

On voit que les valeurs déterminées expérimentalement pour les atomes engagés dans un cristal se situent, en général, nettement en dessous des valeurs théoriques pour l'atome libre, ce qui correspond bien aux prévisions théoriques de Laval (1948).

Deux mesures seulement conduisent à des valeurs de P_c égales aux valeurs théoriques pour l'atome libre. Mais ces valeurs se trouvent dans une zone de $\frac{\sin(\varphi/2)}{\lambda}$ (repérée par des hachures sur la figure 1) où l'interprétation est douteuse. Elles corres-

pendent en effet à des λ_c de Compton tels que le maximum de la bande de Compton soit situé sur la chute du coefficient d'absorption du filtre. Les plus petites variations sur la courbe adoptée pour le coefficient d'absorption dans nos calculs font varier largement les valeurs obtenues pour P_c dans cette zone.

Discussion.

Le présent travail avait surtout pour but de mettre à l'épreuve les possibilités de la méthode proposée.

Il est fait dans un esprit très différent des très belles études citées plus anciennes (Du Mond, Kirkpatrick) dont il est bon de rappeler les préoccupations essentielles. Ces auteurs s'étaient d'abord attachés à démontrer par l'expérience l'exactitude de la théorie de Du Mond sur la forme de la bande Compton, et sur sa position exacte (variation de la largeur de la bande avec φ et λ , relation avec la répartition des moments électroniques de l'atome, influence des liaisons interatomiques).

Pour avoir dans la bande Compton la plus grande intensité possible (relativement à la raie non modifiée) ils ont étudié les diffuseurs légers (H, He, Li, Be, C, N, O, Ne) à des angles de diffusion φ et pour des valeurs de λ_E telles que $\left(\frac{\sin(\varphi/2)}{\lambda_E}\right)$ soit grand. D'autre part, pour que la bande soit assez large sa largeur est proportionnelle, toutes choses égales d'ailleurs à $\lambda_E \sin \varphi/2$ et qu'elle soit assez nettement séparée de la raie non modifiée (déplacement Compton proportionnel à $\sin^2 \varphi/2$), ils ont opéré à de grandes valeurs de l'angle de diffusion φ (ils utilisent pratiquement des angles φ voisins de 180° et des longueurs d'onde inférieures à 1 \AA).

Au contraire, nous cherchions à mettre en évidence le fait que, pour les petites valeurs de φ , le pouvoir diffusant par effet Compton dans un cristal est plus faible que le pouvoir diffusant théorique de l'atome libre. C'est pourquoi nous avons dû travailler à des valeurs de $\sin \varphi/2/\lambda$ petites ($\lambda_E = 1,473 \text{ \AA}$, $< \varphi < 90^\circ$). Un avantage de l'utilisation d'une grande longueur d'onde est la dilatation du réseau polaire, donc une

plus grande facilité d'effectuer des mesures de diffusion en dehors de toute réflexion sélective. Par contre, un grave inconvénient vient du fait que la bande Compton est alors très large et ne parvient pas, même aux grands angles, à se dégager complètement de l'arête d'absorption du filtre (fig. 3), ce qui diminue l'efficacité de nos mesures.

Pour pouvoir travailler à de plus faibles longueurs d'onde (en utilisant par exemple le couple : anticathode de Rb ($\lambda_E = 616$ UX), filtre de Mo ($\lambda_A = 618$ UX) il faudrait pouvoir faire des photométries plus fines, avec des faisceaux incidents et émergents moins ouverts. Il faudrait, en effet, diminuer la largeur du segment ab (fig. 6) dans la mesure où l'on contracte le réseau réciproque, c'est-à-dire proportionnellement à λ_E . L'utilisation de faisceaux moins divergents qui diminuerait les intensités mesurées ne peut être compensée que par l'utilisation d'un faisceau incident plus intense, c'est-à-dire d'un tube à rayon X plus efficace (le rendement du détecteur est très élevé et pratiquement impossible à améliorer).

Conclusion.

Ce travail préliminaire sur l'effet Compton dans les cristaux nous a permis de jauger les possibilités d'une méthode basée sur un principe très simple. Les résultats obtenus sont encourageants et nous pensons poursuivre cette étude par des mesures de l'effet Compton dans des monocristaux.

BIBLIOGRAPHIE

- ALEXOPOULOS, K. et BROGREN, G. (1953). — *Ark. Fys.*, Sverige, 6, 21.
 ALBRECHT, E. (1929). — *Z. Phys. Dtsch.*, 57, 326.
 BACKHURST, I. (1934). — *Phil. Mag.*, 17, 321.
 BEEMAN, W. et FRIEDMAN, H. (1939). — *Phys. Rev.*, 56, U.S.A., 392.
 BEEMAN, W. et FRIEDMAN, H. (1940). — *Phys. Rev.*, 58, U.S.A., 400.
 BEWILOGUA, L. (1931). — *Phys. Z. Dtsch.*, 32, 740.
 CAUCHOIS, Y. (1949). — *Philos. Mag.*, G.B., 40, 260.

- CAUCHOIS, Y. (1950). — *J. Chim. phys.*, Fr., 47, 892.
- CAUCHOIS, Y. (1953). — *Rev. Nickel*, Fr.
- COMPTON, A. H. et ALLISON, S. K., (1935). — *X Rays in Theory and Experiment*. (Van Nestrand, New York).
- CURIEN, H. (1952). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 75, 197 et 343.
- CURIEN, H. (1953). — *J. Phys. Radium*, Fr., 16, 494.
- DEFOE, O. K. (1926). — *Phys. Rev.*, U.S.A., 27, 675.
- DU MOND, J. W. M. (1953). — *Rev. Mod. Phys.*, U.S.A., 5, 1.
- DU MOND, J. W. M., KIRKPATRICK H. A. (1937). — *Phys. Rev.*, U.S.A., 52, 419.
- HEISENBERG, W. (1931). — *Phys. Z.*, Dtsch., 32, 737.
- JAUNCEY, G. E. M., BOYD R. A. (1926). — *Phys. Rev.*, 28, 620.
- KAPPELER, H. (1936). — *Ann. Phys.*, Dtsch., 27, 129.
- KIRKPATRICK, P., ROSS, P. A. et RITLAND, H. O., (1936). — *Phys. Rev.*, U.S.A., 50, 928.
- LAVAL, J. (1939). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 62, 137.
- LAVAL, J. (1943). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 64, 1.
- LAVAL, J. (1948). — *Hommage à P. Langevin et J. Perrin*, Collège de France, Paris.
- OLMER, P. (1948). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 71, 144.
- PODOLSKY, B. et PAULING, L. (1929). — *Phys. Rev.*, U.S.A., 34, 109.
- ROSS, P. A. (1925). — *Proc. Nation. Acad. Sci.*, U.S.A., 11, 569.
- SLATER, J. C. (1930). — *Phys. Rev.*, U.S.A., 36, 57.
- WALLER, I. (1928). — *Z. Phys.*, Dtsch., 51, 213.
- WALLER, I. et HARTREE, D. R. (1929). — *Proc. R. Soc.*, G.B., 124, 119.
- WENTZEL, G. (1927). — *Z. Phys.*, Dtsch., 43, 781.
- WOLLAN, E. O. (1933). — *Phys. Rev.*, U.S.A., 43, 955.
- WOLLAN, E. O. (1934). — *Phys. Z.*, Dtsch., 35, 353.
- WOO, Y. H. (1926). — *Phys. Rev.*, U.S.A., 28, 426.

SUR UN ZIRCON VOISIN DU GISEMENT DE THORTVEITITE DE BEFANAMO (Madagascar)

PAR M^{me} M. GASPERIN,

Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne, Paris.

M^{lle} R. LAGRANGE,

Laboratoire d'Hydrologie de la Sorbonne, Paris.

J. LORIERIS,

ET

A. SANDRÉA,

Laboratoire du C.N.R.S.,
Bellevue.

Laboratoire de Minéralogie
du Muséum, Paris.

Sommaire. — C'est un zircon structuralement normal ($a = 6,58 \text{ \AA}$ ($c = 5,93 \text{ \AA}$) $\frac{c}{a} = 0,9$. Il renferme 1,4 % de terres yttriques, 0,117 % de Sc. Ph. et 0,4-0,6 % UO_2 . La teneur relative en Hf est légèrement supérieure aux teneurs courantes dans les zircons. Le minéral reflète les caractères géochimiques dominants du gisement.

En 1922, A. Lacroix signalait la présence d'une poche de thortveitite dans la pegmatite de Befanamo, à l'est d'Ankazobe. Le minéral était accompagné de béryl, strüverite, monazite et fergusonite.

Au cours de ces dernières années, le gisement a été mis en exploitation.

Des irrégularités dans les teneurs en scandium, obtenues au cours du traitement de plusieurs lots, ont amené le tri parmi les thortveitites de cristaux suspects, aux fins d'examen minéralogique.

Le zircon en question ne provient pas du même filon que la thortveitite de Befanamo, mais d'un filon de pegmatite potassique situé au village de Miarkinkofeno, proche voisin de Befanamo.

Le minéral se présente en fragments de cristaux, de couleur brun rougeâtre : un clivage parallèle au plus grand allongement ainsi que des angles de cassure de l'ordre de 90° suggèrent une cristallisation quadratique.

La densité prise au pycnomètre dans du xylol est égale à 4,58.

Les fragments rayent le verre et le quartz.

Étude optique. — Des sections taillées parallèlement au clivage apparent, selon le plus grand allongement, ont montré une extinction droite. Les deux indices sont supérieurs à 1,8.

n_g (brun rougeâtre foncé);

n_p (brun jaune clair) = $0,045 \pm 0,003$. Allongement positif.

Signe optique : Uniaxe positif. Dispersion légère $\rho \geq v$.

On n'observe aucune fluorescence, ni aucun spectre d'absorption linéaire. Le minéral est infusible au chalumeau, inattaquable aux acides.

Les caractères optiques conviendraient au zircon, au xénotime ou à la thorite, mais l'absence de spectre d'absorption et de fluorescence tend à écarter les deux dernières hypothèses.

Deux analyses spectrales ont été faites par deux méthodes différentes. (Tableau I.)

TABLEAU I

Résultats des analyses.

SPECTRE OPTIQUE (1)		SPECTRE X (2)
Si (Zr)	Constituants majeurs > 10 %	Zr. Hf
	Teneurs moyennes 1-10 %	
Y. Hf. Fe. Al.	Teneurs faibles	U. Y Sc. Pb. Fe. Er
	et très faibles 0,1-0,5-1 %	Yb. Gd. Dy
Mn. Pb. Sc. Yb.	Traces importantes 0,01-0,1 %	Ce. Nd.
Cu. Ca. Mg. Ti. La. Gd. Lu. Be.	Traces minimales < 0,01 %	

(1) Spectre d'Arc. Électrodes charbon 110 V. Substance à l'anode totalement volatilisée. Intervalle examiné : 2 300-6 000 Å.

(2) Spectrographe X Cauchois, à lame de mica travaillant dans l'air sur les plans 100 (fig. 1). Substance réduite en poudre sur l'anticathode démontable. Seuls apparaissent les éléments de numéro atomique supérieur à 22.

Remarques : Les petites teneurs en U, Ce, n'apparaissent pas au spectre d'arc.

Une mesure de susceptibilité magnétique a montré un rapport Hf/Zr légèrement supérieur à la normale de l'ordre de 11/100.

Ces 2 analyses spectrales, concordant d'une façon remarquable, ne laissent subsister aucun doute : le minéral en ques-

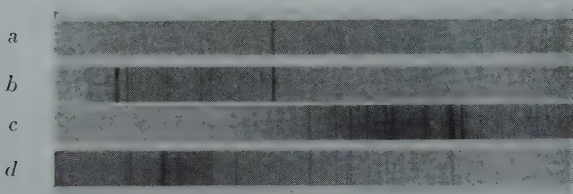


FIG. 1. — Spectres d'émission X.

Strate *a* raie de $0,5-1,5 \text{ \AA}$ (Zr, Y, U, Pb).

Strate *b* raies de $1,5-1,7 \text{ \AA}$ (Hf-Yb).

Strate *c* raies de $1,7-1,9 \text{ \AA}$ (Gd-Dy-Fe).

Strate *d* raies de $1,9-2,7 \text{ \AA}$ (Ce-Nd-Sc).

(Les 2 raies fortes sont les radiations $K\alpha_1 K\alpha_2$ de l'anticathode de cuivre.)

ion est du zircon. Vu la nature un peu particulière de sa composition qualitative, des précisions quantitatives ont été cherchées. Le minéral a été attaqué au four solaire par Mr. Foex :

1) Ont été isolés 1,4 % d'éléments du groupe yttrique, à savoir par ordre décroissant : Y, \geq Er, Gd, Dy, Yb + traces de Sc.

2) Un précipité insoluble de 0,117 % composé de Sc. U. Pb.

Nous avons donc affaire à un type spécial de zircon renfermant une teneur appréciable de lanthanides, de petites teneurs de Sc, de l'uranium *sans thorium*, et du plomb vraisemblablement radiogénique.

A la suite de ces résultats deux conclusions pratiques s'imposent :

1) Pour des zircons renfermant des terres yttriques, des teneurs inférieures à 1 % ne se manifestent pas dans le spectre d'absorption.

2) Les spectres d'émission de fluorescence qui apparaissent pour des teneurs minimales, sont absents dans le cas de mélanges de plus de 2 ou 3 éléments fluorescents.

Un diagramme de Debye-Scherrer a été fait. Les équidistances des raies correspondent étroitement à celles du zircon de Vishnewy Gorsk (Oural), étudié par Ewald et Herman (1931) et repris par Boldyrev (1938).

TABLEAU II

Dépouillement des diagrammes.

VISHNEWY GORSK		BEFANAMO	
d(Å)	I	d(Å)	I
4,44	4	4,50	f.
3,30	10	3,31	i.
2,52	8	2,53	ai
2,34	4	2,34	f.
2,29	1	—	
2,22	2	2,23	tf.
2,06	6	2,08	f.
1,75	4	1,76	f.
1,713	8	1,72	i.
1,655	6	1,65	ai.
1,476	4	1,48	f.
1,383	4	1,38	t.f.
1,295	4		
1,265	2		
1,194	4		

$$c = 5,93 \text{ Å} \quad a = 6,58 \text{ Å}$$

La valeur du rapport $\frac{c}{a} = 0,9$ range le zircon dans une catégorie structuralement normale.

Au point de vue chimique le problème est plus complexe. La littérature minéralogique d'avant 1920 est riche en variétés de zircon renfermant des teneurs de lanthanides allant jusqu'à 10 %. Ils portent des noms variés tels auerbachite, alvite, anderbergite, cyrtolite, etc.

Ces analyses sont toutes antérieures à la mise au point des méthodes de séparation des lanthanides par G. Urbain ; quant aux teneurs en U les méthodes de l'époque ne pouvaient aboutir qu'à des données incomplètes. Il semble donc difficile de tenir compte de ces travaux pour trouver la place d'un zircon yttrifère dans la famille de ce minéral.

A partir de 1923, Kimura a entrepris l'étude chimique des minéraux japonais renfermant des terres rares.

Ainsi dans le gisement pegmatitique d'Ishikawa, le zircon est cristallisé en association avec le xénotime et renferme 3,79 % de lanthanides, scandium inclus et 1,05 % UO_2 ainsi que 1,3 % P_2O_5 . Si l'on recalcule le xénotime mélangé sur la base de la teneur en P_2O_5 , la teneur en lanthanides du zircon proprement dit n'est plus de 2,4 %, ce qui rapproche de notre zircon de Befanamo.

D'autres minéraux rattachables au groupe du zircon tels la hagatalite et l'oyamalite renferment des lanthanides en plus ou moins grande quantité (10 à 17 %).

Il est difficile d'affirmer en l'absence d'un examen optique et d'une étude aux rayons X s'il s'agit de minéraux individualisés ou bien d'un mélange de zircon et de xénotime (ce qui semble probable pour Ishikawa). Toujours est-il que les analyses des zircons renfermant des terres rares ont montré *sans exception* une présence presque exclusive du groupe yttrique, avec prédominance massive d'yttrium et absence générale de samarium.

Pour conclure, replaçons-nous dans le cadre de Befanamo : il est remarquable de constater que les traits géochimiques caractéristiques de ce gisement, à savoir la présence de scandium et la forte teneur relative en hafnium, se reflètent dans la composition du zircon étudié. Seule l'étude complète des minéraux associés dans les pegmatites du secteur de Befanamo

namo (monazite, béryl, struvérite), permettra de dégager la physionomie géochimique du gisement.

BIBLIOGRAPHIE

- BOLDYREV (1938). — *Ann. Inst. Mines, Lenigrad*, XI, Livre 2.
EWALD-HERMAN (1931). — *Strukturber*, I, 347.
KIMURA, K. (1925). — *Jap. J. Chem.*, II, N° 3, 73-81.
LACROIX, A. (1922). — *Minéralogie de Madagascar*, I, 500.
-

REPRODUCTION ARTIFICIELLE DES GRENATS CALCIQUES : GROSSULAIRE ET ANDRADITE

PAR M. CHRISTOPHE-MICHEL-LÉVY,
Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne.

Sommaire. — Le grossulaire $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, l'andradite $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ et les grenats intermédiaires cristallisent à 500° sous une pression de vapeur d'eau de 500 bars, de mélanges de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CaCO_3 . Les grenats les plus ferriques se forment plus facilement en présence de soude.

On trouve fréquemment le grossulaire $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ dans des roches métamorphisées : marbres, calcaires au contact des roches éruptives (même au contact de dykes), gabbros grenatisés par des solutions hydrothermales riches en CO_2 et en chaux (rodingite). Du Fe^{+++} remplace presque toujours une partie des Al. On trouve l'andradite $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, contenant plus ou moins de grossulaire — l'andradite pure et rare — non seulement dans des calcaires de contact souvent très minéralisés, mais aussi dans des roches éruptives alcalines telles que les syénites néphéliniques, les phonolites, les leucitéphrites, etc... Ce grenat est alors souvent titanifère et appelé mélanite ; Mc Lachlan (1952) signale aussi la formation d'andradite par métasomatose sodique d'un micaschiste où ce grenat néogène est régulièrement associé à l'ægryrine.

La reproduction de ces grenats par voie hydrothermale n'a pas été réalisée jusqu'ici ; on s'en est seulement approché. Flint, Mc Murdie et Wells (1941) ont obtenu un hydrogrossulaire contenant 2,6 % H_2O et une andradite faiblement hydratée à 500° et sous une pression de 420 atm., en partant de verres de composition adéquates, Yoder (1950), dans son important travail sur le grossulaire, partant également d'un verre, obtient des cristaux de forme irrégulière de 10 à 50 μ .

la plupart ont un noyau d'indice bien plus faible que le bord ; la composition des cristaux est d'autant plus voisine de celle du grossulaire que la température de l'expérience est plus élevée ; les essais ont eu lieu jusqu'à 900° et 1000 atm. ; cependant le grossulaire « sec » n'a pas été reproduit.

Grossulaire.

A la différence des essais indiqués ci-dessus, nous n'avons pas utilisé de verre, mais un mélange de silice et d'alumine amorphes, de chaux ou de carbonate de calcium en présence d'eau sous pression.

Mélange 3 SiO₂ : Al₂O₃ : 3 CaO

En fait, la chaux est sous forme de Ca(OH)₂ car, elle s'hydrate rapidement en présence de vapeur d'eau ; mais le meilleur résultat est obtenu avec de la chaux fraîchement préparée ; à 500°, sous une pression de 500 bars environ, le mélange cristallise de façon assez homogène, en petits grains arrondis ou polygonaux. En utilisant de la chaux préalablement éteinte, le produit est moins homogène et les cristaux affectent souvent des formes cristallitiques. Le grossulaire ainsi formé a même indice que l'iodure de méthylène $1,737 < n < 1,742$. Le diagramme X de poudre indique une maille cubique

$$a_0 = 11,826 \pm 0,010 \text{ kX} \quad (4 \text{ expériences})$$

On considère généralement que la maille du grossulaire vaut 11,84 kX. Le grossulaire naturel le plus pur analysé est celui de Georgetown, Californie, décrit par Pabst (1936). Il contient comme seules impuretés Fe₂O₃ + Cr₂O₃ 0,93 %, FeO 0,28 %, H₂O + 0,30 %. Le calcul de la maille d'après les espacements réticulaires publiés par Yoder ne permet pas d'obtenir un chiffre précis $a_0 = 11,86 \pm 0,03 \text{ kX}$. Sa valeur de a_0 que nous indiquons a l'intérêt de se référer à du matériel pur, ce qui a une certaine importance puisque la maille du grossulaire sert de base : 1° à l'évaluation des proportions d'andradite dans la

série grossulaire-andradite ; 2° à l'évaluation des teneurs en eau des hydrogrenats dans la série $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3\text{-Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ (diagramme de Flint, Mc Murdie, Wells) ; 3° à la correction de la mesure du pyrope (Ilse Mende, 1943).

Mélange $3 \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{CaCO}_3$.

Le grenat ne forme plus la phase prépondérante. A 500° , on obtient une cristallisation abondante de wollastonite CaSiO_3 et du grossulaire en beaux petits dodécaèdres rhomboïdaux d'une quarantaine de μ . Cette association se rencontre souvent dans la nature. A 450° , le mélange n'est pas complètement décarbonaté, il y a peu de grenat. A 400° , à la place de la wollastonite, s'est formée la xonotlite $5 \text{CaO} \cdot 5 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, les grenats sont très rares, la calcite abondante.

Andradite.

Mélanges $3 \text{SiO}_2 : \text{Fe}_2\text{O}_3 : 3 \text{CaO}$.

A 500° , on obtient de l'andradite très fine de maille

$$a_0 = 12,014 \pm 0,005 \text{ kX}$$

associée à beaucoup de wollastonite. Il reste du Fe_2O_3 non combiné. Cette maille est très légèrement inférieure à celle que l'on a mesurée pour l'andradite naturelle [Menzer (1929) 12,026 ; Fleischer (1937) 12,03].

Mélange $3 \text{SiO}_2 : (\text{Fe}, \text{Al})_2 \text{O}_3 : 3 \text{CaCO}_3$.

A 500° , on n'a pas pu obtenir l'andradite pure. Il se forme de la xonotlite, le Fe_2O_3 ne se combine pas.

En introduisant un peu d'alumine ($1/4 \text{ Al}$ pour 2 Fe), le grenat peut se former : il est jaune, peu abondant ; sa maille est de 11,97 kX environ ; il contiendrait donc 75 % d'andradite et 25 % de grossulaire. Le même essai en présence de soude donne en abondance un grenat jaune de maille $a_0 = 12,004 \text{ kX}$

Le rôle de la soude, facilitant la combinaison du Fe^{+++}

dans le grenat, est encore plus marqué dans les expériences suivantes : au cours d'une série d'essais dont la composition de base est celle de l'augite, si l'on ajoute une forte proportion de soude (20 %) on voit apparaître à 500 et à 600° un beau grenat jaune par transparence et par réflexion, de maille 12,03 kX ; ce grenat, formé en présence de Mg, est pourtant de l'andradite probablement presque pure (très légèrement hydratée ? dilatation de 0,01 à 0,02 kX), car la maille de



est la plus grande de celle de tous les grenats.

La potasse a agi dans le même sens : même résultat, mais le grenat est moins abondant.

Mélanite.

Le grenat des roches alcalines étant presque toujours titannifère, nous avons terminé ce travail en faisant deux essais comparatifs : mélange $3 SiO_2 : Fe_2O_3 : 3 CaO + 1/2 TiO_2$ en présence de soude et en l'absence de soude. Le grenat ne s'est formé qu'en milieu alcalin ; très abondant, d'un jaune d'or différent du jaune de l'andradite, il y a une maille $a_0 = 12,064 \pm 0,003 kX$.

CONCLUSIONS.

Yoder explique lui-même que la production de grossulaire à partir d'un verre est improbable (par voie sèche) à cause des liaisons qui existent dans le verre. Même en présence d'eau, les liaisons doivent être désorganisées avant que la structure du grenat puisse être constituée. Il semble donc logique de penser qu'on arrive mieux au but en partant de mélanges de SiO_2 , Al_2O_3 , $CaCO_3$ ou CaO qui se dissolvent dans la vapeur d'eau puis s'organisent directement en donnant le ou les minéraux stables dans les conditions de l'expérience. C'est ainsi que nous avons obtenu le grossulaire dont la synthèse n'a pas été réalisée jusqu'à présent. Il s'agit d'ailleurs en l'espèce d'un minéral essentiellement de métamorphisme.

L'andradite cristallise plus difficilement dans des conditions analogues. La présence d'alumine permet d'obtenir un grenat de composition intermédiaire d'autant plus ferrique que le milieu est plus alcalin. Le mélanite cristallise aussi en présence de soude. L'andradite et le mélanite sont les grenats typiques des roches alcalines.

BIBLIOGRAPHIE

- FLEISCHER, M. (1937). — *Amer. Mineral.*, 22, 751.
FLINT, Mc MURDIE, WELLS (1941). — *J. Res. nation. Bur. Stand.*, U.S.A. 26, 13.
Mc LACHAN (1950). — *Min., Mag.*, G.B., 29, 476.
MENDE, I. (1941). — *Centralblatt. Min.*, A, 137.
MENZER, G. (1929). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 69, 300.
PABST, A. (1936). — *Amer. Minéral.*, 21, 1.
YODER, H. S. (1950). — *J. Geol.*, U.S.A., 58, 3, 221.
-

INTERPRÉTATION DES FORMES CARACTÉRISTIQUES DES CRISTAUX APPARTENANT AUX MÉRIÉDRIES NON CENTRÉES

(II) THÉORIE QUALITATIVE

PAR R. KERN ET J.-C. MONIER,
Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne, Paris.

Sommaire. — Dans la partie (I) on a montré que les théories morphologiques existantes, en se basant sur la considération d'un cristal « idéal », sont impuissantes à expliquer les formes mériédres non centrées. Ces théories négligent les effets de polarisation de surface. Dans cette deuxième partie, on établit une théorie explicative des formes mériédres non centrées en tenant compte des polarisations des particules superficielles du cristal « réel ». On énonce les conditions nécessaires et suffisantes que doit remplir le cristal pour que ses formes révèlent sa symétrie. On prévoit un certain nombre de phénomènes.

1. THÉORIE QUALITATIVE DES FORMES MÉRIÉDRES NON CENTRÉES.

Nous nous servons du modèle de Kossel complété par les P. B. C. et appliqué au cristal « réel » tel que nous l'avons défini dans la partie (I) de ce mémoire (Kern, Monier, 1955). Après avoir précisé la notion d'unité de croissance déjà mentionnée dans la partie I, nous exposerons les bases de notre théorie ; nous montrerons ensuite l'application de cette théorie à un exemple de cristal hypothétique et nous soumettrons un autre modèle de calcul. Enfin, nous donnerons les conditions nécessaires pour qu'un cristal de symétrie non centrée présente des formes modifiées et nous examinerons l'influence du solvant.

A) Unités de Croissance.

Soit un cristal dans lequel nous avons déterminé les P. B. C. Nous appellerons unité de croissance du cristal, tout volume

de ce cristal s'appuyant sur les P. B. C. et *qui contient des particules* (atomes, ions ou molécules) *dont les liaisons à l'intérieur de l'unité sont plus fortes que celles qui interviennent entre les unités.*

A titre d'exemple, il est facile de concevoir que dans le cas d'un cristal « moléculaire » l'unité de croissance peut être formée d'une seule molécule. Étant données les directions moyennes des 3 P. B. C. non coplanaires, l'unité de croissance peut être représentée d'une façon purement conventionnelle par un parallélépipède contenant une molécule et dont les arêtes sont parallèles aux 3 P. B. C. (fig. II-1) ; les 3 P. B. C. ne sont pas obligatoirement les arêtes de la maille élémentaire.

Prenons le cas d'un cristal ionique, NaCl par exemple ; les

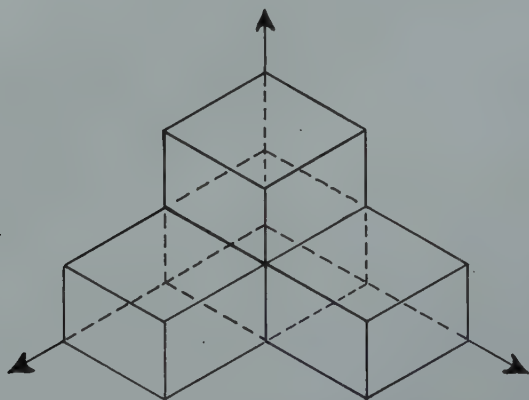


FIG. II, 1. — Cristal construit à l'aide d'unités de croissance parallélépipède sur 3 P. B. C. non coplanaires ; les liaisons entre particules dans chaque unité sont plus fortes que les liaisons des unités entre elles.

3 P. B. C. coïncident avec les arêtes de la maille cubique mais l'unité de croissance n'est pas la maille élémentaire ni le huitième de cette maille, car elle ne répond pas à la définition donnée. En effet, les liaisons entre ions proches voisins sont identiques, l'unité de croissance renferme donc soit un ion Na^+ , soit Cl^- ; elle sera représentée comme dans le modèle de Kossel par un cube dont les arêtes sont parallèles aux 3 P. B. C.

Pour un cristal de diamant ou de sphalérite par exemple, l'unité de croissance sera constituée de deux plans structuraux (111) contenant 3 P. B. C. (plans structuraux (111) proches voisins); elle peut donc être représentée par un volume ayant une dimension finie et les deux autres infinies. Il en est de même par exemple, pour la vürtzite, CaF_2 et CdI_2 . Hartman donne le nom de « slice » à ces unités de croissance.

Dans le cas d'une structure fibreuse, les unités de croissance se représentent par des parallélépipèdes de dimensions finies suivant deux directions et infinies suivant la troisième.

Une telle unité de croissance représente une période énergétique de cristal; en effet, la formation de l'unité de croissance est un phénomène rapide (c'est lui qui abaisse le plus fortement l'énergie du système) par rapport à l'accolement des unités entre elles.

D'après cela, nous pouvons raisonner comme si la croissance se faisait par unités entières et construire un cristal en empilant les unités les unes sur les autres; ce processus ressemble à celui préconisé par Kossel. Il s'ensuit une première conséquence: le cristal est toujours formé par un nombre entier d'unités de croissance quelles que soient les faces qui le limitent. En réalité, le phénomène est d'ordre statistique et s'exprime en toute rigueur ainsi: *la probabilité de trouver cristal formé d'un nombre entier d'unités de croissance est grande.*

Analysons maintenant la suite des événements lors de la sédimentation d'une unité de croissance sur un cristal formé d'un nombre entier d'unités de croissance. Nous supposons ici l'unité de croissance formée de plusieurs particules indépendantes dans le milieu ambiant. De ce que nous avons dit plus haut découle: la fixation de la première particule sur une face réalise les liaisons les plus faibles du cristal; elle correspond donc au pas le plus lent. Les autres particules qui doivent suivre pour terminer l'unité réalisent avec la première particule fixée des liaisons plus importantes, le pas qui correspond à leur fixation est donc le plus rapide. Ainsi, *la probabilité de sédimentation d'une unité de croissance est en pre-*

mière approximation égale à la probabilité de fixation de ses premières particules. La conclusion de ceci est que la probabilité de sédimentation d'une unité peut être donnée par l'expression (I-9) relative à la probabilité de fixation d'une particule. C'est elle que nous allons utiliser.

B) Théorie.

Reprenons le cristal défini dans le paragraphe A. Soit, $p_{s(hkl)}$, la probabilité de sédimentation d'une unité de croissance sur une face (hkl) et $\alpha_{(hkl)}$ la polarisabilité des particules superficielles de cette même face. L'expression (I-9) deviendra :

$$(II-1) \quad p_{s(hkl)} = \left[1 - \exp. \left(-\frac{W_s}{kT} \right) \right] \exp. \left(-\frac{W_D}{kT} \right) \exp. \left[-\frac{\alpha_{hkl} (-\text{grad } W_s)^2}{2 kT} \right].$$

Pour la face $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, nous avons une expression similaire où figure non plus $\alpha_{(hkl)}$ mais $\alpha_{(\bar{h}\bar{k}\bar{l})}$, polarisabilités des particules de cette nouvelle face. En faisant le rapport des deux probabilités puisque, d'après (I-1), W_s est identique sur les deux faces, nous avons :

$$(II-2) \quad \frac{p_{s(hkl)}}{p_{s(\bar{h}\bar{k}\bar{l})}} = \exp. \left[-\frac{\Delta\alpha (-\text{grad. } W_s)^2}{2 kT} \right]$$

si $\Delta\alpha = \alpha_{(hkl)} - \alpha_{(\bar{h}\bar{k}\bar{l})}$ et si l'on suppose que l'énergie d'activation de diffusion est identique sur les deux faces.

D'après (II-2) si $\Delta\alpha \neq 0$ et $\text{grad } W \neq 0$, on a $p_{s(hkl)} \neq p_{s(\bar{h}\bar{k}\bar{l})}$; les vitesses normales de croissance des deux faces opposées sont différentes. Nous verrons dans l'étude plus complète de (II-2) que ces deux conditions sont, en réalité, beaucoup plus limitatives, mais pour le moment nous nous contenterons de cette conclusion provisoire.

Toujours, d'après (II-2), si $\Delta\alpha > 0$ et $\text{grad } W \neq 0$, c'est-à-dire si $\alpha_{(hkl)} > \alpha_{(\bar{h}\bar{k}\bar{l})}$, on a $p_{s(hkl)} < p_{s(\bar{h}\bar{k}\bar{l})}$; parmi les deux faces celle qui a la plus faible vitesse normale de croissance est celle qui contient les particules les plus polarisables.

Appliquons l'expression (II-2) aux différentes formes d'un cristal, à savoir : les formes modifiables et les formes non modifiables.

1) *Formes modifiables des mériédries non centrées.* — L'expression (II-2) interprète une forme modifiable si les polarisabilités $\alpha_{(hkl)}$ et $\alpha_{(\bar{h}\bar{k}\bar{l})}$ sont spécifiques, c'est-à-dire si la nature et la répartition des particules superficielles dans ces faces sont différentes. Dans le cas présent, ceci est effectivement réalisé, car on ne peut pas passer d'une face d'une forme modifiable à la face parallèle à l'aide d'un élément de symétrie du cristal.

Les formes modifiables se classent en formes modifiées et formes non modifiées :

a) *Formes modifiées.* — Il suffit que les polarisabilités spécifiques des particules superficielles des deux faces soient différentes : $\Delta\alpha \neq 0$ d'où $p_{s(hkl)} \neq p_{s(\bar{h}\bar{k}\bar{l})}$.

b) *Formes non modifiées.* — Il faut que les polarisabilités superficielles des deux faces soient très voisines : $\Delta\alpha = 0$, d'où $p_{s(hkl)} = p_{s(\bar{h}\bar{k}\bar{l})}$.

2) *Formes non modifiables des mériédries non centrées.* — L'expression (II 2) interprète une telle forme si les polarisabilités $\alpha_{(hkl)}$ et $\alpha_{(\bar{h}\bar{k}\bar{l})}$ des deux faces sont identiques, c'est-à-dire si les deux faces opposées ont une probabilité égale d'avoir la même répartition de particules. Nous allons voir que c'est effectivement le cas : on passe d'une face d'une forme non modifiable à la face parallèle à l'aide des éléments de symétrie du cristal (axe ou plan). On a donc $\Delta\alpha = 0$. La croissance du cristal peut conduire à $\Delta\alpha = 0$ suivant les deux processus.

a) Les deux faces opposées ont toujours même répartition de particules à quelque stade de la croissance que l'on se trouve; nous dirons qu'il y a *compensation statique* des polarisabilités. Par exemple, les plans (110) de la blende présentent toujours dans leur succession une égale répartition des atomes de zinc et de soufre; aussi, ces faces font-elles partie d'une forme non modifiable.

b) Les deux faces opposées ont la même probabilité de se

terminer par différentes répartitions de particules. Mais, durant un laps de temps suffisamment long, on trouve la même répartition autant de fois sur deux faces opposées; nous dirons qu'il y a *compensation statistique* dans le temps des polarisabilités. Par exemple, une face (100) de la blende a autant de chance d'être terminée par du zinc que par du soufre, il en est de même de (100).

3) *Forme des holoédries et hémiedries centrées.* — Toutes les formes des cristaux appartenant à ces classes de symétrie s'interprètent par les théories énergétiques (I-3) sans faire appel à la notion de polarisation des particules superficielles, comme d'ailleurs celles du paragraphe précédent. Mais, l'application de l'expression (II-2) montre aussi que deux faces parallèles ne sont pas modifiées. En effet, l'existence du centre de symétrie dans le cristal conduit à une répartition identique de particules sur deux faces opposées. $\Delta z = 0$ est dû soit à une compensation statique des polarisabilités des particules superficielles : (110) fluorine, (110) NaCl; soit à une compensation statistique des polarisabilités des particules superficielles : (111) NaCl, (100) fluorine.

Afin de concrétiser ce qui vient d'être exposé, examinons un cristal hypothétique possédant seulement un axe binaire; ce cas analyse le problème dans sa généralité, puisqu'il présente à la fois des formes modifiables et non modifiables.

C) Cristal hypothétique avec axe binaire.

Nous supposons que ce cristal hypothétique répond au groupe P2 (C_2^1). D'après les lois de la cristallographie géométrique, nous savons que les formes de l'holoédrie modifiables dans cette hémiedrie sont des notations : $\{oko\}$, $\{okl\}$, $\{hko\}$ et $\{hkl\}$, et les formes non modifiables celles du type $\{hol\}$ puisque l'axe binaire est suivant $[010]$. Les formes modifiables devront avoir sur deux faces opposées des probabilités de sédimentation différentes, les formes non modifiables des probabilités de sédimentation égales.

Soit $[100]$, $[010]$ et $[001]$ les 3 P. B. C. de ce cristal. Sup-

posons que chaque unité de croissance contienne deux particules différentes m_1 et m_2 en positions spéciales dont la liaison forte est parallèle à $[010]$ (fig. II-2). Les liaisons entre les ensembles ($m_1 - m_2$) sont faibles. Les faces F sont (100) , (010) et (001) , les autres sont des types S et K.

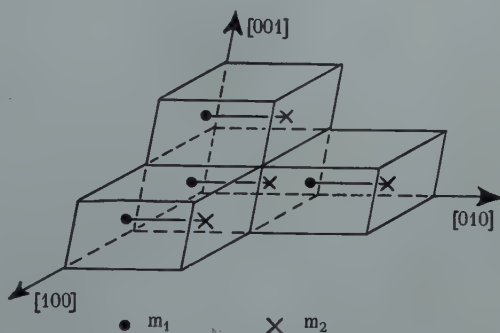


FIG. II, 2. — Cristal hypothétique appartenant au groupe $P2 (C_2^1)$ et construit à l'aide d'unités de croissance qui contiennent deux particules m_1 et m_2 .

Nous savons que le cristal a une probabilité grande d'être formé d'un nombre entier d'unités de croissance. Nous trouvons donc, par exemple, sur les faces les particules suivantes :

F : (001) et $(00\bar{1})$ $m_1 + m_2$

(100) et $(\bar{1}00)$ $m_1 + m_2$

(010) m_2 $(0\bar{1}0)$ m_1

S : (101) et $(\bar{1}0\bar{1})$ $m_1 + m_2$

(110) $m_2 + m_1 + m_2$ $(\bar{1}\bar{1}0)$ $m_1 + m_1 + m_2$

(011) $m_2 + m_1 + m_2$ $(0\bar{1}\bar{1})$ $m_1 + m_1 + m_2$

K : (111) $2(m_1 + m_2) + m_2$ $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ $2(m_1 + m_2) + m_1$.

Les formes *non modifiables* $\{hol\}$ ont la même distribution de particules sur deux faces opposées. Il y a *compensation statique* des polarisabilités : $\Delta\alpha = 0$ et $p_{s(hol)} = p_{s(\bar{h}\bar{o}\bar{l})}$.

Les formes *modifiables* ont une répartition différente de particules sur deux faces opposées et si les polarisabilités des particules qui se trouvent sur les deux faces opposées sont

suffisamment différentes : $\Delta\alpha \neq 0$, les vitesses normales de croissance de deux faces opposées sont différentes.

Supposons que les liaisons entre les particules m_1 et m_2 et entre les unités de croissance suivant $[010]$ soient très voisines ; il n'est plus possible de limiter l'unité de croissance perpendiculairement à $[010]$. L'unité de croissance n'est pas définie suivant cette direction et le cristal a autant de chances d'être terminé par m_1 que par m_2 ; il y a compensation statistique des polarisabilités d'où $p_{s(hkl)} = p_{s(\bar{h}\bar{k}\bar{l})}$; les formes modifiables ne sont plus modifiées.

L'étude de l'exemple que nous venons de traiter a été faite comme nous l'avons dit à la page 3, en supposant que $p_{s(hkl)}/p_{s(\bar{h}\bar{k}\bar{l})}$ n'était égal à 1 que pour $\Delta\alpha = 0$ et, d'autre part, uniquement dans les deux cas où le rapport est égal à 1 ou différent de 1. Or, il est instructif de connaître la variation de $p_{s(hkl)}/p_{s(\bar{h}\bar{k}\bar{l})}$ en fonction de $\Delta\alpha$, grad W et T ; c'est à cela que nous allons nous attacher en utilisant pour ce faire un modèle de calcul.

D) Étude de la variation de $p_{s(hkl)}/p_{s(\bar{h}\bar{k}\bar{l})}$.

L'expression (II-2), $p_{s(hkl)}/p_{s(\bar{h}\bar{k}\bar{l})} = \exp.\left[-\frac{\Delta\alpha(-\text{grad } W)^2}{2 k T}\right]$

indique la valeur du rapport des probabilités de sédimentation sur les faces opposées d'un cristal réel en fonction de trois variables $\Delta\alpha$, grad W et T. $\Delta\alpha = \alpha_{(hkl)} - \alpha_{(\bar{h}\bar{k}\bar{l})}$ avec la convention $\Delta\alpha \geq 0$; grad W est une fonction croissante de l'énergie du cristal U ; nous supposons que U est indépendant de la température T.

Pour étudier l'expression (II-2) en fonction de $\Delta\alpha$, U et T nous avons choisi le cas simple d'une structure type blende contenant 2 particules A et B, appartenant au groupe $F\bar{4}3m$ (T_d^2), donc à l'hémiédrie tétraédrique du système cubique. Nous posons $a_0 = 6 \text{ \AA}$. Pour calculer l'énergie de sédimentation sur une face, nous posons que l'énergie d'interaction entre particules varie comme l'inverse de la 6^e puissance de la distance.

Les P. B. C. de notre modèle sont dirigés suivant les diagonales des faces du cube, aussi nous attendons-nous à ce que les faces (111) et (100) soient des faces F. En réalité (111) seulement est du type F, la face (100) étant du type K, car son énergie de sédimentation est égale à la demi-énergie du cristal. Les faces (111) appartiennent à une forme de l'holoédrie (octaèdre) modifiable par l'hémiédrie tétraédrique (tétraèdre). Ce sont elles que nous utiliserons pour étudier la variation de $(II-2)$.

Pour déterminer la composition d'une unité de croissance, considérons la structure parallèlement à un plan (111) . Elle est formée de plans structuraux contenant alternativement des particules A et B (fig. II-3). Chaque particule A est liée à une particule premier voisin du plan supérieur et à trois du plan sous-jacent. La liaison d'une particule A aux particules des deux plans B contigus est trois fois plus grande dans un cas que dans l'autre. Donc, perpendiculairement à une direction $[111]$ une unité de croissance se compose d'un plan A et d'un plan B ; latéralement, l'unité ne peut être limitée parce que les particules A et B forment des P. B. C. dont les différents maillons ont même intensité. Puisque le cristal a une probabilité grande d'être formé d'un nombre entier d'unités de croissance, deux faces (111) opposées du cristal seront terminées l'une par des particules A de polarisabilité α_A et l'autre par des particules B de polarisabilité α_B . Soit (111) la face contenant A, et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ celle contenant B. (D'après $(II-2)$, si $\alpha_A > \alpha_B$, $p_{s(111)} < p_{s(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$ et la face (111) a la plus petite vitesse normale de croissance.

Les résultats des calculs sont réunis dans la figure II-4 dont les courbes indiquent la variation de $p_{s(111)}/p_{s(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$ en fonction de $U, \Delta\alpha$.

Tout d'abord nous n'avons pas considéré dans la figure II-4

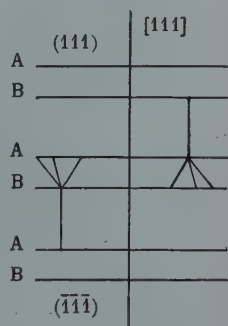


FIG. II, 3. — Successions des plans structuraux normaux à $[111]$. Schéma des liaisons entre trois plans.

les énergies du cristal inférieures à 10^4 cal. mol⁻¹. Elles correspondent, par exemple, aux structures à liaisons, Van der Waals dipole-dipole, hydrogène ; les énergies du cristal supérieures

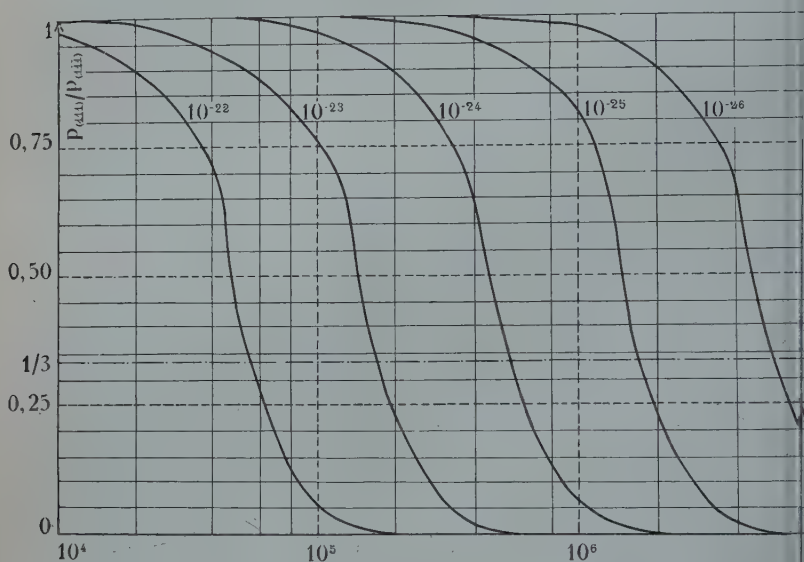


FIG. II, 4. — Variation du rapport des probabilités de sédimentation d'unités de croissance sur deux faces parallèles (111) et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ en fonction de U .

Étude sur un cristal hypothétique AB du groupe F 4 3 m. Les courbes sont tracées pour $T \approx 300^\circ \text{ K}$ et pour $10^{-26} < (\Delta\alpha = \alpha_A - \alpha_B) < 10^{-22}$.

La valeur de U est exprimée en calories par mole de $1/2 \text{ A. B}$ (échelle logarithmique).

Pour une température de 3000° K les courbes correspondant à $\Delta\alpha$: 10^{-22} , 10^{-23} , 10^{-24} ..., sont déplacées de gauche à droite. 10^{-22} , vient en position de 10^{-23} , 10^{-23} en position de 10^{-24} , etc...

correspondent aux structures dont les liaisons résonnent entre les extrêmes covalents-hétérovalents.

Nous pouvons encore diviser le tableau (fig. II-5) en deux parties suivant que $p_{s(111)}/p_{s(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$ est supérieur à $1/3$. La simple considération géométrique des vitesses normales de croissance qui sont proportionnelles aux probabilités de fixation des particules montre que si $p_{s(111)}/p_{s(\bar{1}\bar{1}\bar{1})} < 1/3$, un seul tétraèdre apparaît et si $p_{s(111)}/p_{s(\bar{1}\bar{1}\bar{1})} > 1/3$, le deuxième tétraèdre se man

festes; le développement de ses faces augmente avec $p_{s(111)}/p_{s(\overline{1}\overline{1}\overline{1})}$ pour égaliser celui du premier lorsque $p_{s(111)} = p_{s(\overline{1}\overline{1}\overline{1})}$.

Ces premières remarques faites, que se déduit-il des courbes?

1) Les cristaux dont les particules sont assemblées par des liaisons faibles, par exemple, Van der Waals, dipole-dipole, hydrogène, présentent toujours l'octaèdre; en effet toute valeur de $\Delta z \geq 10^{-22} \text{ cm}^3$ est exclue et $p_{s(111)}$ est très voisin de $p_{s(\overline{1}\overline{1}\overline{1})}$.

2) Pour une même valeur de Δz , et $T = \text{constante}$ lorsque l'énergie du cristal diminue, le rapport $p_{s(111)}/p_{s(\overline{1}\overline{1}\overline{1})}$ croît de 0 à 1. Lorsque $p_{s(111)}/p_{s(\overline{1}\overline{1}\overline{1})}$ est compris entre 0 et $1/3$, un seul tétraèdre se manifeste; quand il est supérieur à $1/3$, le deuxième tétraèdre apparaît et son développement augmente avec $p_{s(111)}/p_{s(\overline{1}\overline{1}\overline{1})}$ pour atteindre celui du premier lorsque $p_{s(111)} = p_{s(\overline{1}\overline{1}\overline{1})}$.

3) Pour des valeurs fixées de U et T et lorsque Δz diminue, on obtient successivement un seul tétraèdre, puis le premier avec un second dont les faces ont un développement qui augmente jusqu'à atteindre celui du premier lorsque Δz est tel que $p_{s(111)} = p_{s(\overline{1}\overline{1}\overline{1})}$.

4) Pour une même valeur de U (10^6 par exemple) et $\Delta z = 10^{-21} \text{ cm}^3$, lorsque la température passe de 300° K à $3\,000^\circ \text{ K}$, le cristal qui, dans le premier cas, ne présente qu'un seul tétraèdre, est dans le second limité par les deux tétraèdres complémentaires inégalement développés. Autrement dit, lorsque la température de formation augmente, les formes modifiées tendent vers celles de l'holoédrie. Dans ce raisonnement, nous négligeons la variation de U avec la température.

Remarques :

1) Dans le cas des alliages métalliques du type blende, nous sommes dans le domaine des énergies du cristal élevées; on pourrait donc s'attendre à ce que le faciès des cristaux mette en évidence l'hémiédrie non centrée si Δz est suffisamment élevé; mais, si nous nous reportons aux calculs de Huang et Vyllie (1949) signalés dans l'article I qui montrent que les polarisations superficielles des cristaux métalliques sont très faibles, on est tenté de prévoir le contraire.

2) Pour les cristaux résonnant entre les liaisons extrême covalents-hétérovalents dont la proportion hétérovalente est très faible, les polarisabilités des particules à l'intérieur du cristal sont très faibles et il en est de même à la surface : toute liaison purement covalente raffermirait le nuage électronique des particules. On peut donc s'attendre à ce que le faciès de ces cristaux soit celui de cristaux à symétrie centrée.

E) Conditions pour qu'un cristal de symétrie non centrée présente des formes modifiées.

Les conditions suivantes doivent être réalisées simultanément pour qu'un cristal présente des formes qui révèlent l'absence de centre de symétrie.

1° Les formes modifiables doivent avoir, pour apparaître, une énergie de sédimentation W_s suffisamment faible par rapport aux autres formes du cristal ⁽¹⁾.

2° Le cristal étant formé d'un nombre entier d'unités de croissance, il suffit que la différence de polarisabilité des particules superficielles des deux faces parallèles soit suffisamment grande.

3° L'énergie du cristal doit être élevée. En considérant la variation de l'énergie du cristal avec la température, on est conduit à dire que la chaleur de sublimation du cristal doit être élevée. Ces conditions sont nécessaires et suffisantes quand il n'existe pas d'influence particulière du milieu ambiant sur le cristal.

2. — INFLUENCE DU SOLVANT SUR LA MORPHOLOGIE DES CRISTAUX MÉRIÈDRES NON CENTRÉS.

Dans les lignes précédentes, nous avons indiqué à quelles conditions doit obéir un cristal appartenant à un groupe de symétrie non centré pour que ses formes révèlent cette symétrie. Les raisonnements faits ne sont valables que si la croi-

(1) Le développement des faces d'une forme modifiée dépend des autres formes existantes. Ce point, très important, sera discuté dans un article sur la vérification expérimentale de cette théorie.

sance a lieu en phase vapeur ; si, au contraire, elle se produit en présence d'un solvant, les phénomènes deviennent plus complexes. Considérons deux cas :

1° *Cristaux anorganiques*. — L'un de nous a montré dans un travail antérieur (Kern, 1955) que, si le solvant présente des interactions fortes avec les particules en solution (solvatation), les formes cristallographiques dépendent étroitement de la sursaturation du milieu de croissance. Les formes F de plus faible énergie de sédimentation apparaissent aux faibles sursaturations, les formes F ayant des énergies de sédimentation plus élevées se produisant aux sursaturations plus fortes ; des formes K peuvent également se manifester aux très fortes sursaturations. En phase vapeur, par contre, les formes F de plus faible énergie de sédimentation existent seulement. Dans ce travail, on a essayé de relier ce phénomène de changement de faciès à une solvatation superficielle des faces cristallines. Nous pouvons nous attendre à un phénomène analogue dans le cas où deux faces opposées, caractéristiques de deux formes d'une mériédrie non centrée ; soient (hkl) et $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ ces deux faces. Si (hkl) se produit dans la phase vapeur, elle apparaît également à faible sursaturation dans un solvant, par contre, $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ qui possède la plus grande vitesse normale de croissance dans le cas précédent peut avoir une vitesse normale de croissance faible aux sursaturations élevées.

2° *Cristaux organiques*. — D'après les travaux de Wells (1946, 1949), les formes d'un cristal organique dépendent du solvant de cristallisation. Il a fait l'hypothèse que si le solvant possède des affinités particulières avec un certain groupement de la molécule du cristal, certaines des formes qui apparaissent sont dues à l'action du solvant sur leurs faces ; les faces de plus faible vitesse normale de croissance sont celles qui contiennent le plus grand nombre de groupements affinis.

Nous pouvons transposer l'hypothèse de Wells au cas des formes caractéristique d'une mériédrie non centrée. Soit un cristal organique, appartenant à un groupe non centré, cristallisé de molécules AB ; les molécules AB constituent nos unités de croissance.

Considérons deux faces opposées parallèles (hkl) et $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ qui appartiennent à une forme modifiable ; la succession de plans structuraux (hkl) est schématisée par la fig. II-5.

Le cristal en question a une grande probabilité de se terminer du côté (hkl) par les groupements A et du côté $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ par B.

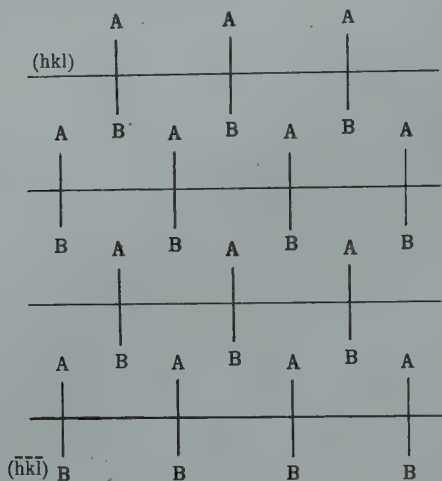


FIG. II, 5. — Cristal hypothétique appartenant à une mériédrie non centrée et dont les plans structuraux parallèles à (hkl) , forme modifiable, sont alternativement des plans d'atomes A et des plans d'atomes B. L'unité de croissance contient les deux particules A et B.

En phase vapeur, les probabilités de sédimentation $p_{s(hkl)}$ et $p_{s(\bar{h}\bar{k}\bar{l})}$ sont différentes si les polarisabilités de A et B sont différentes et à la condition que U soit élevé. Supposons que U soit faible et $\alpha_A \neq \alpha_B$, ou bien que $\alpha_A \neq \alpha_B$. Nous savons alors que le cristal affecte un faciès holoèdre en phase vapeur.

Procédons maintenant à une croissance en solution à l'aide d'un solvant qui possède des affinités pour les groupements A et B. Le rapport des probabilités de sédimentation deviera alors :

$$\frac{p_{s(hkl)}}{p_{s(\bar{h}\bar{k}\bar{l})}} = \exp. - \left(\frac{W_A - W_B}{kT} \right)$$

W_A et W_B étant les énergies d'activité de désolvatation.

site où doit se fixer la nouvelle unité de croissance. $p_{s(hkl)}/$ est plus grand que $p_{s(\overline{h}\overline{k}\overline{l})}$, si les faces $(\overline{h}\overline{k}\overline{l})$ contiennent les groupements ayant la plus grande affinité avec le solvant, (hkl) est donc la face ayant la vitesse normale de croissance la plus faible. Le cristal révèle sa vraie symétrie.

Si le solvant n'a que des affinités très faibles pour — A et — B, nous sommes ramenés au cas de la phase vapeur; il en est de même si les affinités de A et de B sont très voisines.

Voici donc un amendement aux conditions que nous avons établies pour la croissance en phase vapeur : un cristal qui répond seulement soit aux conditions 1, soit 1 et 2, soit 1 et 3, peut mettre cependant en évidence l'absence de centre de symétrie si la molécule du cristal contient des groupements différemment solvables.

3. APPENDICE.

1) *Épitaxie.* — Lorsqu'il y a épitaxie d'un cristal A sur une face d'une forme modifiée d'un cristal B, appartenant à une mériédrie non centrée, on peut s'attendre à ce que le phénomène se présente différemment sur deux faces parallèles. Tout autre phénomène mis à part, d'après l'expression (II), les probabilités de sédimentation sur deux faces opposées seront différentes si les conditions 2 et 3 (appliquées au support) sont simultanément réalisées.

2) *Figures de corrosion.* — Une expression similaire à l'expression (II) peut s'écrire pour les probabilités de départ p_D des particules pour deux faces opposées :

$$\frac{p_{D(hkl)}}{p_{D(\overline{h}\overline{k}\overline{l})}} = \exp \left[- \frac{\Delta z \left(- \text{grad } W \right)^2}{2 kT} \right] \neq 1$$

Si les conditions 2 et 3 sont réalisées. L'attaque de la face contenant la répartition de particules ayant la plus grande polarisabilité sera plus faible que celle de la face opposée.

3) *Symétrie du milieu de croissance.* — On peut se poser la question de savoir si un cristal appartenant à un groupe mériédrie non centrée peut affecter des formes d'une mériédrie non centrée.

Ce cas a été prévu par Friedel (1927), puis Friedel et Weill (1930) et rapporté aux superpositions de symétrie entre celle du cristal et celle du milieu de croissance. Royer (1930) et d'autres ont mis le phénomène en évidence, en ajoutant certaines impuretés optiquement actives à la solution. Un essai d'interprétation a été donné par Kléber (1938 et 1940).

4. — RÉSUMÉ (I) ET (II).

1) Les théories énergétiques permettent d'interpréter seulement les formes des holoédries et des mériédries centrées parce qu'elles sont basées sur la considération d'un cristal « idéal ».

2) Les travaux théoriques et expérimentaux sur les structures superficielles des cristaux mettent en évidence une certaine polarisation des particules de la surface.

3) Les formes des cristaux appartenant aux mériédries non centrées s'interprètent en considérant un cristal « réel » qui présente une polarisation de surface.

4) Trois conditions doivent être simultanément réalisées pour qu'un cristal appartenant à une mériédrie non centrée présente des formes modifiées : la première est une condition énergétique d'existence des formes, la seconde est relative aux polarisabilités de particules superficielles et la dernière l'énergie du cristal.

5) Dans certains cas de cristallisation en solution, l'interaction du solvant et des particules des faces du cristal peut pallier la carence d'une des trois conditions énoncées en 4).

6) On prévoit un comportement différent de deux faces opposées d'une forme modifiée quant aux phénomènes d'épitaxie et de corrosion.

Dans un prochain mémoire, nous exposerons les premières vérifications expérimentales de notre théorie dont un premier aperçu a déjà été donné (Kern, R. et Monier, J.-C., 1955 B (J.-C. Monier et R. Kern, 1955 c).

Nous exprimons nos remerciements à MM. les Professeurs J. WYART et R. HOCART qui se sont intéressés à notre travail et nous ont fait profiter de leurs conseils et de leur expérience.

BIBLIOGRAPHIE

- FRIEDEL, G. (1927). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 184, 789.
 FRIEDEL, G. et WEIL, R. (1930). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 190, 243.
 KERN, R. (1955). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 78, 461 et 497.
 KERN, R. et MONIER, J.-C. (1955 a). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 78, 585.
 KERN, R. et MONIER, J.-C. (1955 b). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 240, 2430.
 MONIER, J.-C. et KERN, R. (1955 c). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 241, 69.
 KLEBER, W. (1938). — *Zbl. Miner., A.*, Dtsch, 294.
 KLEBER, W. (1940). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch, 102, 455.
 ROYER, L. (1930). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 53, 350.
 WELLS, A. F. (1946). — *Philos. Mag.*, G.-B., 37, 184.
 WELLS, A.-F. (1949). — *Discuss. Faraday Soc.*, G.-B., 5, 197.
-

EXPÉRIENCES DE FUSION ET DE CRISTALLISATION MAGMATIQUE SUR DES RELIQUATS VITREUX DES QUARTZ DIHEXAÉDRIQUES DE LA GUADELOUPE

PAR L. BARRABÉ ET G. DEICHA,

Laboratoire de Géologie appliquée de la Sorbonne, Paris.

Sommaire. — Description du mode de gisement du matériel utilisé. Effets de la cuisson à des températures allant jusqu'à 1200°C., étude de la dévitrification et de la cristallisation des reliquats vitreux au cours d'expériences prolongées. Formation d'éléments blancs et d'éléments colorés, mesure de la vitesse absolue de croissance; possibilités offertes par ces essais tant au point de vue de la pétrogénèse en général que de problèmes propres aux recherches volcanologiques à la Guadeloupe.

Conditions de gisement.

Des quartz dihexaédriques isolés se rencontrent en grande abondance dans la partie orientale de la Guadeloupe proprement dite (principalement dans la région NE, entre Sainte-Rose, le Lamentin, Goyave et Sainte-Marie); parfois aussi, localement, dans l'Isthme de la Rivière Salée et l'extrémité adjacente de la Grande Terre au Nord des Abymes.

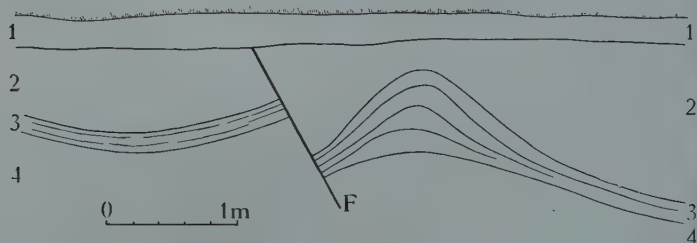


FIG. 1. — Accidents superficiels dans la latérite (tranchée à l'Est de Duclos).

1. Terre végétale. — 2. Latérite rouge. — 3. Zone blanchâtre riche en quartz dihexaédriques. — 4. Latérite brun foncé. — F. Faille.

Ces quartz sont tous dépourvus du prisme e^2 , ils présentent souvent des arêtes émoussées et presque toujours des cavités de corrosion irrégulière. Leurs dimensions varient de 0,5 à 4 mm. en général. Ils sont incolores, beaucoup sont fragmentés. Leur mode de gisement est varié. On les observe souvent plus ou moins abondants, disséminés dans des latérites alluvionnaires. Dans la région de Duclos, à l'Ouest du Lamentin, les tranchées de la nouvelle route forestière en cours de construction mettent en évidence des intercalations argileuses, blanchâtres, peu épaisses, bourrées de quartz dihexaédriques, dans des formations alluviales, au-dessus d'un socle de brèches latéritisées presque dépourvues de ces quartz. Enfin, fréquemment, à la surface du sol les quartz dihexaédriques s'accumulent en traînées, en minces couches irrégulières ou en petits cônes de déjection qui témoignent de transports récents par les eaux de ruissellement.

Dans le sud de la Guadeloupe, où les manifestations volcaniques sont plus récentes et où l'altération des laves est peu sensible, les quartz dihexaédriques libres sont exceptionnels; cependant A. Lacroix en a signalé dans des produits d'altération d'andésites au sommet de la Soufrière et M. G. Lasserre en a trouvé dans une excavation fraîche au sommet de la Petite-Montagne (Trou au chien) près du Bananier. Presque partout le substratum des formations volcaniques en place ou remaniées qui renferment des quartz dihexaédriques libres ne comporte que des laves andésitiques ou labradoritiques en principe dépourvues de phénocristaux de quartz.

Origine des quartz.

Ces caractères et ces diverses conditions de gisement des quartz dihexaédriques ont pu conduire à des interprétations différentes de leur origine. Ils présentent une telle analogie avec les phénocristaux de quartz des rhyolites et des dacites, également dihexaédriques et corrodés, qu'il paraît rationnel de les considérer comme d'anciens phénocristaux de laves acides, libérés par l'altération et la désagrégation de ces roches, puis trans-

portés et concentrés parfois ultérieurement par l'action de eaux superficielles. C'est cette hypothèse que l'un de nous avait admise dès 1934. Mais la rareté des roches volcaniques à quartz libre à la Guadeloupe pouvait conduire à mettre en doute cette manière de voir, à moins d'admettre l'existence d'un substratum en partie dacitique ou rhyolitique totalement latéritisé au-dessous des édifices volcaniques récents de l'île. La découverte par l'un de nous, en 1952, d'une brèche à éléments dacitiques avec phénocristaux de quartz passant progressivement de bas en haut, à des latérites à quartz dihexaédriques et s'étendant largement en bordure de la côte entre la Pointe Allègre et Sainte-Rose, dans l'extrémité Nord de la Guadeloupe, est venue d'ailleurs confirmer cette dernière hypothèse.

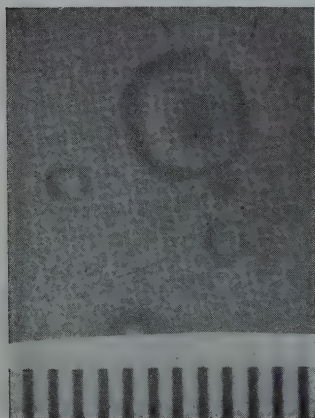


FIG. 2. — Groupe d'inclusions non cuites. On remarquera l'absence de toute bulle dans le remplissage vitreux de ces cavités du quartz (Duclos, Guadeloupe). (Échelle micrométrique graduée au 1/100^e de mm.).

de cristallisation : soit que les cavités à remplissage vitreux se trouvent localisées dans la partie centrale du cristal et dessinent approximativement un premier noyau de cristallisation, soit, plus fréquemment, que les cavités déterminent de véritables fantômes d'accroissement, correspondant à des stades de croissance.

Reliquats vitreux.

L'existence d'inclusions vitreuses dans tous ces quartz apporte d'autre part un argument capital en faveur de la genèse de ces quartz dans une lave volcanique.

Le nombre de ces reliquats vitreux est variable d'un grain à l'autre ; généralement au moins une dizaine de ces gouttelettes de verre sont présentes, mais on en compte souvent beaucoup plus.

La distribution de ces inclusions atteste parfois très nettement qu'il s'agit de lacunes primaires

Les *dimensions* de ces lacunes de cristallisation sont très variables mais peuvent être en moyenne chiffrées au centième de millimètres.

La *morphologie* des cavités est en tous points semblable à celle que présentent très souvent les quartz rhyolitiques, que les travaux de H. Vogelsang (1867) ont rendu classiques. Dans certains cas la forme des cristaux négatifs isodiamétriques, à sommets plus ou moins estompés, se trouve cependant remplacée par celle de cavités plus ou moins allongées et cristalographiquement encore moins bien définies.

Le *remplissage vitreux* de ces lacunes de cristallisation présente cependant par rapport aux inclusions vitreuses classiques une particularité remarquable : l'absence de toute bulle gazeuse observable dans les inclusions les plus petites et bulles extrêmement réduites dans les inclusions les plus grandes. Ce fait (fig. 2) offre un intérêt à divers points de vue, mais nous laisserons ici de côté tout ce qui se rapporte à l'interprétation qui peut en être proposée quant à la genèse et à l'évolution de ces inclusions pour ne retenir que le caractère peu différencié d'un remplissage pratiquement monophasé. En cela ces inclusions contrastent singulièrement avec celles qui avaient été décrites ici même dans un échantillon de microgranite de Kabylie de Collo où les phases gazeuse, vitreuse et cristalline présentaient un développement d'importance comparable.

Fusions expérimentales.

Les premiers essais pyrognostiques sur ce matériel avaient été entrepris en 1953, il s'agissait d'expériences de *courte durée* sur des grains isolés chauffés à des températures ne dépassant pas 1 000° C. Les effets de ces cuissons étaient fort variables : dans un très grand nombre de cas, le seul résultat de ces manipulations rapides avait été l'éclatement des inclusions vitreuses avec formation de bulles dans la matière fondue de leur remplissage et intrusion de celle-ci dans les fissures du quartz. Pour ce qui est des inclusions ayant échappé à cet effet mécanique brutal de l'expansion de leur contenu

fondue et des constituants fugaces qu'il avait tenus en solution, les examens microscopiques à l'immersion avaient permis d'y déceler la présence de granules de néoformation. Des cuissons aurogennaissant, prolongées pendant quelques minutes, avaient eu pour effet de troubler la limpidité de l'ensemble des inclusions contenues dans le grain soumis à cette épreuve. L'examen des inclusions traitées ne permettait pas toujours d'affirmer que le phénomène observé n'était pas limité à la seule surface de contact entre le verre et la paroi de quartz qui prend parfois un aspect chagriné ; dans d'autres cas, au contraire, il était légitime de parler d'une dévitrification partielle affectant la masse du reliquat magmatique ainsi réchauffé.

Cristallisations magmatiques réalisées en laboratoire.

Les essais précédents avaient laissé entrevoir une nucléation de granules de nature probablement cristalline. A la suite de ces expériences préliminaires il devenait possible d'envisager des recherches systématiques en vue de réaliser de véritables réanimations de magma conduisant à des synthèses pétrographiques. L'intérêt de ces synthèses se trouvant augmenté du fait qu'elles pouvaient être effectuées sur une matière ignée dont tous les composants chimiques, y compris les constituants volatils initiaux, avaient été fixés par la surfusion sous forme de reliquats vitreux parfaitement isolés par une matière mécaniquement résistante, réfractaire et transparente. Sur ces prises d'essai magmatiques notre intervention se bornait à agir sur un seul facteur physique : la température.

Les cuissons étaient opérées sur des fournées comportant une demi-douzaine à une douzaine de grains.

Ces grains étaient préalablement examinés sous forme de préparations temporaires dans l'huile d'œillette. L'examen était fait à la loupe binoculaire et éventuellement sous le microscope, il avait pour objet de vérifier la limpidité et l'homogénéité des reliquats vitreux soumis aux expériences.

Les cristaux de quartz étaient ensuite placés sur un support de silice fondue ou simplement de fer, le chauffage étant réalisé

soit dans un four électrique, permettant d'obtenir des températures allant jusqu'à $1\,200^{\circ}\text{C}$ (température mesurée grâce à un couple thermoélectrique), soit directement au gaz. Dans ce dernier cas les grains étaient disposés en chapelet suivant un gradient de températures, celles-ci étant déterminées au moyen d'un pyromètre à disparition de filament.

Des cuissons de durées variables ont été réalisées, par exemple 16, 24, 56, 72 heures, et jusqu'au-delà d'une semaine.



FIG. 3. — Cristal allongé d'un minéral incolore obtenu après une cuisson à 750° pendant 56 heures (même provenance que fig. 2). (Échelle micrométrique graduée au $1/100^{\text{e}}$ de mm.).

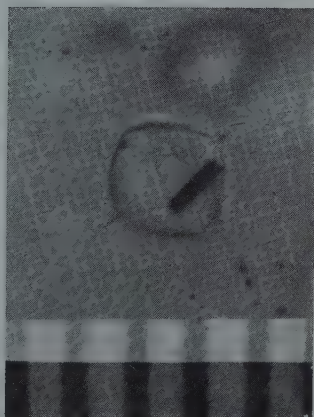


FIG. 4. — Cristal tabulaire d'un minéral coloré obtenu après une cuisson à 800° pendant 72 heures. Le cristal est vu par la tranche (même provenance que fig. 1). (Échelle micrométrique graduée au $1/100^{\text{e}}$ de mm.).

Les échelles micrométriques ont été photographiées directement grâce à un procédé mis au point au Laboratoire de Géologie Appliquée, en collaboration avec M. P. Potiron.

Les résultats obtenus peuvent se résumer comme suit : aucune cristallisation n'a pu, jusqu'ici, être observée avec certitude aux températures supérieures à 900°C . Par contre, c'est aux environs de $750\text{--}800^{\circ}\text{C}$ que les minéraux automorphes les mieux formés ont été obtenus. Au-dessous de 700°C , les cuissons les plus longues n'ont jamais permis d'obtenir que des dévitrifications à grain plus ou moins fin et même de simples variations de coloration du verre dont la limpidité peut même

ne pas se trouver sensiblement altérée malgré une coloration verdâtre ou brunâtre plus ou moins intense.

L'examen microscopique à l'immersion des exemplaires les plus largement cristallisés montre deux espèces bien distinctes de minéraux :

Des *éléments blancs*, représentés par des microlites transparents, très allongés, agissant nettement sur la lumière polarisée, et pouvant mesurer plusieurs dizaines de μ (fig. 3).

Des *éléments colorés*, représentés par des tablettes rectangulaires, de couleur rouge orangé intense, offrant des arêtes vives. Ces cristaux paraissent anisotropes et peuvent mesurer plusieurs μ (fig. 4 et 5).

Les premiers de ces éléments sont généralement mieux développés que les seconds, qui semblent parfois représentés par de multiples grains sombres, sensiblement isodiamétriques mais de très petite taille. Ces grains se rassemblent parfois d'un même côté de toutes les cavités d'un même quartz ; il s'agit très certainement d'un phénomène de différenciation par gravité auquel peuvent également participer les bulles de retrait. De tels phénomènes donneraient probablement le moyen d'apprécier, sinon de mesurer, la viscosité de magmas réanimés et maintenus à différentes températures.

Le problème de la nucléation et de la vitesse absolue de cristallisation.

D'après nos observations sur le matériel étudié les conditions favorables à la nucléation des éléments cristallisés dans le magma ne sont pas nécessairement celles requises pour une croissance cristalline bien développée.

On rejoint là les conclusions de certaines lois empiriques énoncées à ce sujet ; encore convient-il de noter que le comportement des deux espèces de minéraux, que nous avons obtenus, est assez différent l'un de l'autre : il est fréquent d'observer dans une même cavité plusieurs microlites incolores nettement cristallisés, alors que les tablettes colorées ne se rencontrent avec des formes cristallographiques nettes géné-

ralement guère que sous l'aspect d'individus isolés dans chaque cavité. Ceci traduit peut-être une diffusion plus facile des constituants des éléments colorés, à travers le magma fondu, que celles des éléments incolores. On sait d'ailleurs que les problèmes de distribution des constituants chimiques dans les bains silicatés fondus sont encore très discutés (De Vore, 1955), ils dépassent nettement les possibilités de la phase présente de nos recherches, et nous ne les signalons que pour mémoire. Il n'en est pas de même de la mesure de l'ordre de grandeur de la vitesse absolue de cristallisation en milieu igné.

Le fait d'obtenir des bâtonnets cristallins de quelques dizaines de μ , en quelques dizaines d'heures (illustré par la fig. 3) nous montre une vitesse de cristallisation de l'ordre du μ/h (micron/heure), pour des cristaux qui atteignent presque les dimensions des minéraux déterminables en lames minces, par les méthodes optiques classiques. Nous espérons d'ailleurs obtenir ultérieurement des cristaux rendant peut-être possible une telle identification, ainsi qu'une détermination roentgenographique, sans ambiguïté.

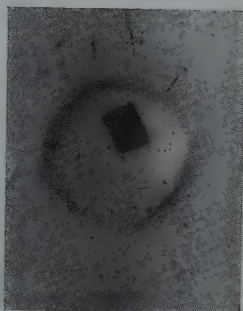


FIG. 5. — Cristal coloré provenant du même grain de quartz que la fig. 3. Le cristal est vu de face. Grossissement légèrement supérieur à celui de la fig. 3.

Perspectives offertes par les expériences décrites.

Nous avons évoqué au cours de l'exposé quelques-uns des problèmes pétrogénétiques que ces recherches permettent d'aborder d'un point de vue nouveau. Il est certain que la déanimation des magmas en présence des seuls constituants magmés naturels qu'ils tiennent en dissolution complète utilement les recherches physicochimiques sur le comportement des verres naturels en présence d'eau introduite en excès et dont notre Bulletin a récemment fourni de fort beaux exemples.

A noter que c'est précisément à la pénétration de l'eau suivant les fissures que doit être attribuée la dévitrification poussée de celles des inclusions dont l'étanchéité s'est trouvée compromise, soit sous l'effet des agents météoriques, soit encore au sein de la roche mère. Il est probable qu'il serait possible, à l'instar des expériences de J. Wyart, de reproduire ce phénomène expérimentalement en l'accélérant grâce à l'intervention d'eau chaude.

La comparaison des résultats qui pourraient ainsi être obtenus avec ceux des expériences que nous venons de décrire aurait l'intérêt de préciser les relations qui peuvent exister entre cristallisation magmatique par voie fondue et dévitrification en présence d'un excès d'eau. Une distinction ne vient-elle pas d'être précisée au sujet des perlites où deux phases microcristallines peuvent être reconnues (Marshall, 1955).

Il est possible que des différences dans la composition des reliquats magmatiques du matériel que nous venons d'étudier puissent exister et rendre compte peut-être de petites variations dans les résultats obtenus au cours des expériences. La mise en œuvre d'une platine chauffante rendant possible des observations directes au cours des cuissons permettra aussi de serrer de plus près ce problème. Mais sans attendre les améliorations techniques futures on peut préconiser les essais pyrognostiques des inclusions vitreuses, pour l'étude des roches volcaniques, essais pouvant compléter certaines méthodes d'identification minéralogique (feldspaths) (Fisher, 1955) et pétrographiques (basaltes) (Jicha, 1955) mettant en jeu des méthodes apparentées.

Enfin un dernier problème se pose qui nécessitera de nouvelles recherches. C'est la détermination des causes de la latéritisation incomplète de roches éruptives qui a permis la conservation des phénocristaux de quartz alors que les autres éléments de la roche ont été transformés. Ce sont vraisemblablement des facteurs climatiques qui interviennent et qui doivent être particuliers à la région orientale de la Guadeloupe et à la région adjacente de la Grande Terre, car les quartz dihexaédriques isolés n'ont été signalés jusqu'ici qu'exceptionnellement.

bellement à la Martinique et dans l'Ouest de la Guadeloupe, ou à la Désirade où cependant les dacites et rhyolites abondent.

L'exemple que nous avons choisi montre aussi du point de vue purement géologique, quels résultats il peut être possible d'attendre de l'étude des inclusions vitreuses. En premier lieu la présence d'un verre en inclusion dans les cristaux de quartz trihexaédrique prouve d'une façon indiscutable leur genèse par cristallisation dans un magma volcanique. D'autre part, l'examen systématique des quartz provenant de diverses localités de la Guadeloupe, notamment de régions où les quartz proviennent avec certitude de dacites et sont abondants (Sainte-Rose) et de régions où les quartz rares dérivent vraisemblablement d'andésites ou de dacitoïdes (la Soufrière), permettra peut-être de mettre en évidence des différences dans la nature des verres par les essais pyrognostiques ou par des mesures d'indices.

BIBLIOGRAPHIE

- ARRABÉ L. (1934). — *Ann. Off. Nat. Comb. liq.*, n° 4, 625.
ARRABÉ, L. (1952). — *C. R. somm. Soc. Géol. de France*, n° 15, 334.
EICH, G. (1955). — *Les lacunes des cristaux et leurs inclusions fluides, signification dans la genèse des gîtes minéraux et des roches*, Masson et Cie éditeurs, Paris.
OSTER, W. R. (1955). — *Amer. Mineral.* 40, n°s 3-4, 179.
EICH, H. L. (1955). — *Amer. Mineral.* 40, n°s 3-4, 332.
MARSHALL, R. R. (1955). — *Amer. Mineral.* 40, n°s 3-4, 325.
OGELSANG, H. (1867). — *Philosophie der Geologie u. mikroskopische Gesteinsstudien*, Max Cohn u. Sohn, éditeurs, Bonn.
-

REVUE DES ESPÈCES MINÉRALES NOUVELLES

PAR C. GUILLEMIN,

Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne (Paris)

ET F. PERMINGEAT,

Service géologique du Maroc (Rabat).

ABRÉVIATIONS UTILISÉES :

<i>Chim.</i> propriétés chimiques.	<i>Gis.</i> gisements.
<i>Crist.</i> — cristallographiques.	<i>Obs.</i> observations.
<i>Disc.</i> discussion.	<i>Opt.</i> propriétés optiques.
<i>Étym.</i> étymologie.	<i>Phys.</i> — physiques.

BETA-ROSELITE

C. FRONDEL. — Neomesselite and beta-roselite, two new members of the fairfieldite group. — *Amer. Miner.*, 40, 828-833, 1955.



Crist. — Triclinique. Groupe de la fairfieldite. Dimorphe de la rosélite. Principales raies de spectre de poudre : 2,7 (10); 3,08 (9); 3,59 (6).

Phys. — Masses grenues. Un clivage presque parfait. Dureté : 3,5 à 4. $d = 3,71$.

Opt. — Rose rouge foncé comme la rosélite. Éclat vitreux faible. Incolore en minces écailles; les fragments plus épais sont pléochroïques avec n_p rose et n_g presque incolore. Biaxe négatif. $2V = 80^\circ$ à 90° . Dispersion assez forte $r < v$. $n_p = 1,72$, $n_m = 1,737$, $n_g = 1,756$ à $\pm 0,003$.

Chim. — Analyse par H. J. HALLOWELL du minéral de Schneeberg :

CaO	26,29
CoO	13,28
MgO	0,92
NiO	1,43
FeO	0,32
As ₂ O ₅	49,66
P ₂ O ₅	traces
H ₂ O	8,41
Total	<u>100,31</u>

Gis. — Trouvée dans des échantillons de Schneeberg (Saxe), associée à de la calcite rose cobaltifère, de la rosélite, du quartz et de la pyrite.

Étym. — Pour souligner son identité de composition avec la rosélite. F. P.

BURSAITE

P. DE WIJKERSLOOTH. — The morphological and optical properties of a new Pb-Bi-Sulfosalt « Bursaite ». Pb₅Bi₄S₁₁. — Symposium de Géologie Appliquée. Ankara., M. T. A., 14-17 novembre 1955.



Crist. — Monoclinique. Pseudoorthorhombique.

Phys. — Cristaux allongés, atteignant 3 mm. Souvent groupés en faisceaux. Allongement suivant [001], avec (100), (010), (001). Les faces verticales sont striées parallèlement à c. Clivages parallèles à a et b.

Opt. — Couleur gris d'argent. Éclat métallique.

En section polie, semblable à la galène. Souvent maclé.

Gis. — Le minéral se trouve dans le gîte de tungstène d'Uluçag, Turquie, avec de la sphalérite et de la chalcoppyrite.

Obs. — Ce minéral dont la composition est proche de celle de la lillianite ou de la cosalite, a fait l'objet d'une description chimique et structurale par R. TOLUN dans le symposium de Géologie Appliquée sous le titre de : « Bursaite, a new mineral ». Le compte rendu de cette communication ne nous est pas parvenu.

C. G.

CYRILOVITE

M. NOVOTNY et J. STANEK. — Cyrilovite, a new phosphate mineral. — *Acta Acad. Scient. Nat. Moravo-Silesiaca*., 1955, 25, fasc. II, 325-336.



Crist. — Quadratique. $a_0 = 10,35$, $c_0 = 19,4 \text{ \AA}$. Formes observées (001) (101) (111) (503) (100). Le spectre de poudre est donné.

Phys. — En croûtes cristallines ou en agrégats globulaires sur la dufrénite. Les cristaux bien formés sont très rares. Aplatis suivant 001, parfois pyramidaux, ils atteignent 2 mm. Fracture conchoïdale. Pas de clivage. Densité : 3,085.

Opt. — Jaune brun à brun. Poussière brune. Éclat vitreux. Jaune en lumière transmise. Uniaxe négatif. $n_o = 1,802$, $n_e = 1,777$.

Chim. — L'analyse qualitative spectrographique montre du Fe^{+++} , P_2O_5 , et des traces de sodium.

Analyse quantitative effectuée sur 0,018 gr.

Fe_2O_3	50,89
P_2O_5	33,96
H_2O	15,14
	<hr/> 99,99

Gis. — Trouvé par J. MISKOWSKI dans la pegmatite de Cyrilov, près de Velke Mezirici, W-Moravie. La pegmatite contient des nodules avec triplite, triploidite, dufrénite et cyrilovite, le minéral le plus récent.

Étym. — D'après la localité.

C. G.

EITELITE

C. MILTON-J. M. AXELROD-F. S. GRIMALDI. — New minerals reedmergnerite ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ SiO}_2$) and eitelite



associated with leucosphenite, shortite, searlesite and croc-

dolite in the Green River formation, Utah. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1954, 65, n° 12, part. 2, 1286-7.



Crist. — Hexagonal.

Phys. — Cristaux de quelques millimètres de diamètre avec un bon clivage 0001.

$$n_o = 1,450 \quad n_e = 1,605.$$

Gis. — Trouvé dans un sondage de la Carter Oil Company vers 800 m.

Étym. — En l'honneur de W. Eitel, directeur de l'Institute of silicate Research, Université de Toledo, Ohio, qui avec SKALIKS fit la synthèse de ce minéral en 1929.

C. G.

FERROSELITE

E. Z. BUR'JANOVA et A. KOMKOW : Ferroselite. — Un nouveau minéral. — *Dokl. Acad. Nauk. S. S. S. R.*, (1955), 105, n° 4, 812-3.



Crist. — Orthorhombique. Pnn2 ou Pnnm. $a = 4,78$, $b = 5,73$, $c = 3,57$ kX. FeS_2 de synthèse : Pnnm. $a = 4,79$, $b = 5,715$, $c = 3,575$ kX.

Phys. — Petits cristaux (0,2.0,5.0,1 mm) d'habitus semblable à la marcassite, couleur gris acier à blanc d'étain. Éclat métallique. Dureté 6. Très fragile.

Chim. — Facilement attaqué par l'acide nitrique. Donne la réaction caractéristique du sélénium dans le tube fermé.

Gis. — La ferroselite se trouve dans le dévonien moyen du district de Tuvinsk. On présume que son origine est due à l'action de fumerolles volcaniques.

Étym. — D'après sa constitution.

C. G.

ISOKITE

T. DEANS et J. D. C. McCONNELL. — Isokite, CaMgPO_4F , a new mineral from Northern Rhodesia. — *Miner. Mag.*, GB, 30, 681-90, 1955.



Crist. — Monoclinique. $C2/c$. $a = 6,52$, $b = 8,75$, $c = 6,51 \text{ \AA}$ $\pm 0,05$, $\beta = 121^\circ 28' \pm 12'$, $Z = 4$. Groupe de la tilasite. Cristaux aplatis sur (010), allongés suivant a , avec (001) (101) (100) (10 $\bar{1}$) et (10 $\bar{2}$). Principales raies du spectre de poudres : 3,185 ; 3,023 ; 2,630 ; 2,301 ; 1,729 \AA .

Phys. — Sphérolites fibro-radiés de 0,5 à 1 mm en moyenne. Très bon clivage (010). Dureté : 5 environ. $d = 3,15$ à 3,2 (mes.) 3,29 (calc.). Fluorescence bleue sous l'ultraviolet 3650 \AA .

Opt. — Blanc, chamois ou légèrement rosé. Éclat soyeux. Biaxe positif. $2V \sim 51^\circ$. Dispersion $r > v$. n_g sur b , n_p à 32 environ de c . $n_p = 1,590$, $n_m = 1,595$, $n_g = 1,615$ à $\pm 0,002$.

Chim. — Facilement soluble dans les acides, à chaud. Analyse par R. PICKUP :

	1	2
CaO.....	30,72	30,61
SrO.....	1,65	1,66
BaO.....	0,21	0,22
T. R.....	0,16	0,16
MgO.....	21,58	21,93
FeO.....	0,49	0,42
MnO.....	0,13	0,13
P ₂ O ₅	37,76	38,68
F.....	9,55	9,86
H ₂ O + 300°....	0,46	0,48
H ₂ O — 300°...	0,26	—
CO ₂	1,02	—
insol.....	0,10	—
Total.....	104,09	104,15
—0 pour F ₂ ...	4,02	4,15
Total.....	100,07	100,00

1) Analyse brute ; 2) Analyse recalculée à 100 en attribuant CO₂ à de l'ankérite et en admettant qu'il existe 1 % d'apatite en impuretés et que H₂O-300° est de l'eau adsorbée. On attribue à l'ankérite et à l'apatite en impuretés la composition donnée par des analyses de ces minéraux dans la région. Un pe

de Sr et OH entre dans la composition en remplacement de Ca et F respectivement.

Gis. — Dans une carbonatite traversant des gneiss et formant le mont Nkumbwa, Isoka, Rhodésie du Nord. La carbonatite, caractérisée par des teneurs relativement élevées en : Mg, Ca, P, F, Mn, Sr, Ba, terres cériques et Nb, est formée de dolomie ankéritique contenant une faible proportion de silicates notamment : phlogopite et amphiboles alcalines, et de nombreux minéraux accessoires : apatite, isokite, pyrite, magnétite, ilménite, barytine, monazite, pyrochlore, sellaité, etc... L'isokite est étroitement associée à la monazite, la fluorapatite riche en strontium, la phlogopite et le pyrochlore.

F. P.

LIMAITE

J. M. COTELO-NEIVA. — Pegmatitos con cassitérite e tantalite-columbite da Cabraço (Ponte do Lima-Serra de Arga). — *Nem. Notic. Mus. lab. min. geol. Univ. Coimbra*, 1954, 36, 1-16.

Nom donné à une variété de gahnite stannifère déjà décrite (c.f. s. *Bull. Soc. Minér. Crist.*, 78, 38, 1955).

Étym. — D'après la localité d'origine.

Disc. — Dénomination absolument inutile donnée à une simple variété.

C. G.

MURDOCHITE

1. — J. J. FAHEY. — Murdochite, a new copper lead oxide mineral. — *Amer. Miner.*, 39, 327, 1954 (résumé) et 40, 905-6, 1955.

2. — G. L. CHRIST et J. R. CLARK. — Crystal structure of murdochite. — *Amer. Miner.*, 39, 321, 1954 (résumé) et 40, 907-6, 1955.



Crist. — Cubique. Fm3m, $a = 9,210 \pm 0,002$ Å. Structure d'un type nouveau, voisin de type NaCl, qui est aussi celle de Mg_6MnO_8 artificiel. Principales raies du spectre de poudre : 5,30 (10) ; 2,659 (10) ; 1,629 (10) ; 2,303 (9) et 2,109 (9).

Phys. — Octaèdres de moins de 1 mm. Dureté 4. $d = 5,9$ à 6,7 (mes.) 6,1 (calc.).

Opt. — Noir. Opaque. Poussière noire.

Chim. — Soluble dans NO_3H à chaud, avec effervescence.

CuO.....	67,24
PbO ₂	30,53
Fe ₂ O ₃	0,17
SiO ₂	0,05
insol.....	1,11
Total.....	99,10

Par spectrographie, moins de 0,1 % de : Zn, Mn, As, Mo et V. Les variations de densité semblent montrer que Pb peut remplacer Cu. Un minéral ayant le même spectre de poudre avec $a = 9,224 \pm 0,002 \text{ \AA}$, mais contenant plus de plomb que de cuivre a été trouvé à Bisbee, Arizona; il est en cours d'étude.

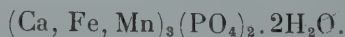
Gis. — Trouvée par P. W. PORTER à la mine Mammoth, Tiger, Pinal County, Arizona, sur des cristaux de wulfénite et de fluorine, associés à de la calamine, de la willémitte et du quartz.

Étym. — Dédiée à J. MUBDOCH, professeur à l'Université de Californie, Los Angeles.

F. P.

NEOMESSELITE

C. FRONDEL. — Neomesselite and beta-roselite, two new members of the fairfieldite group. — *Amer. Miner.*, 40, 828-833, 1955.



Crist. — Triclinique. Groupe de la fairfieldite. Principales raies du spectre de poudre : 6,34 (10); 3,17 (10); 3,02 (8); 2,68 (8); 2,57 (7). Les spectres des échantillons des divers gisements différent légèrement.

Phys. — Masses grenues ou fibreuses ou lamellaires. Clivage (001) parfait. Dureté 3,5. $d = 3,16$.

Opt. — Blanc à gris verdâtre. Éclat vitreux. Biaxe positif. $2V = 20$ à 35° . Extinction positive oblique à 20 - 23° sur les lamelles de clivage allongées. $n_p = 1,653$ - $1,644$, $n_m = 1,659$ -

1,649, $n_g = 1,676-1,663$. Les indices varient avec les proportions des divers cations ; les chiffres donnés correspondent respectivement aux deux analyses chimiques.

Chim. — Analyse : 1) variété grenue de Palermo par L. C. PECK ; 2) variété lamellaire de Palermo de H. J. HALLOWELL :

	1	2
CaO.....	23,19	28,00
MgO.....	1,36	0,77
FeO.....	20,92	11,54
MnO.....	3,94	7,35
Fe ₂ O ₃	0,83	néant
P ₂ O ₅	36,90	—
H ₂ O.....	11,30	—
insol.....	1,39	—
Total.....	99,83	

Forme probablement une série isomorphe continue avec la fairfieldite dans laquelle $Mn > Fe$; mais les cations jouent un rôle identique, contrairement à ceux de la fairfieldite qui est du type $A_2B(XO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Gis. — Pegmatique de Palermo, North Groton, New Hampshire. En masses grenues, associée à : sidérose, plagioclase, quartz et parfois : goyazite, whitlockite, herdérîte, amblygonite, éosphorite, brazilianite et blende ; ou en masses fibreuses sur de la ludlamite en veinules dans de la triphylite. Formée par l'action de solutions hydrothermales sur la triphylite. Trouvée aussi à Newry et Buckfield (Maine), Branchville (Connecticut) et Hagendorf (Bavière).

Étym. — Parce que ce minéral a la composition qui était attribuée à la messelite (MUTHMANN, 1889) avant que WOLFE ait démontré, en 1940, l'identité de la messelite et de l'anapaite.

E. P.

ORTHO-CHRYSOTILE CLINO-CHRYSOTILE

E. J. W. WHITTAKER. — An orthorhombic variety of chrysotile. — *Acta cryst.*, 4, 187-8, 1951.

— The unit cell of chrysotile. — *Acta cryst.*, 5, 143-4 1952.

— The structure of chrysotile. — *Acta cryst.* 6, 747-8 1953.



Crist. — Variété clinorhombique : $a = 14,65$, $b = 9,2$, $c = 5,33 \text{ \AA}$, $\beta = 93^\circ 7'$ variété orthorhombique : maille de dimensions très voisines de celles de la variété clinorhombique. Il y a deux sortes de position possibles pour les cations dans la structure du type kaolinite. La variété clinorhombique est formée de feuillets dans lesquels Mg occupe toujours la même position, tandis que dans la variété orthorhombique, les feuillets successifs ont alternativement Mg dans une position puis dans l'autre.

Gis. — Très intimement mêlée à la variété normale clinorhombique, en proportion variable allant de 0 à plus de 50 % dans les échantillons de chrysotile provenant de Rhodésie, du Swaziland, des Indes et d'Australie. N'a pas été trouvée dans le chrysotile du Canada.

Étym. — Les préfixes ortho et clino sont utilisés pour distinguer les deux variétés structurales.

F. P.

PARAMONTROSEITE

H. T. EVANS JR et M. E. MROSE. — A crystal chemical study of montroseite and paramontroseite. — *Amer. Miner.*, 40, 861-75, 1955.



Crist. — Orthorhombique. Pbnm. $a = 4,89$, $b = 9,39$, $c = 2,93 \text{ \AA}$, $Z = 4$. Structure du diaspoire, comme la montroséite (cf. *Bull. Soc. franc. Minér., Crist.*, 77, 1271, 1954). Les spectres de cristal unique de la montroséite montrent, outre les taches nettes de ce minéral, des taches floues correspondant à deux autres réseaux parallèles. L'un d'eux a pu être étudié en détail.

Phys. — $d = 4,18$ (calc. avec 8 % FeO substitué).

Chim. — La paramontroséite se forme à partir de la montroséite, $\text{VO}(\text{OH})$, par migration vers la surface, à l'état solide, à basse température, de l'hydrogène. Les particularités de structure s'expliquent par l'absence de H et l'oxydation de V. Le deuxième spectre flou pourrait correspondre à un état transitoire, $\text{V}_2\text{O}_3(\text{OH})$, avec $a = 4,80$, $b = 9,63$, $c = 2,92 \text{ \AA}$, $Z = 2$. Les analyses chimiques de montroséite montre un remplacement de V_2O_3 par V_2O_4 , plus ou moins poussé, correspondant à une variation inverse de la teneur en eau. La paramontroséite est métastable et s'altère en minéraux du groupe de la corvusite. La transformation de la montroséite en paramontroséite paraît semblable à celle de la magnétite ou de la lépidocrocite en maghémite, de la goëthite en hématite et peut-être de la groutite en ramsdellite. (cf. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 73, 343 et 605, 1950).

Gis. — En paramorphoses de la montroséite de la mine de Bitter Creek, Paradox Valley, Colorado.

F. P.

REEDMERGNERITE

C. MILTON, J. M. AXELROD, F. S. GRIMALDI. — New minerals, reedmergnerite ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$) and eitelite



associated with leucosphenite, shortite, searlesite and crocidolite in the Green River formation, Utah. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1954, 65, n° 12, part. 2, 1286-7.



Crist. — Triclinique. P_1 ou P_1^- . Formes : (100) (001) (102) (101) et (010) (100) (210).

Phys. — Prismes trapus atteignant 1 mm. Incolores Densité : 2,69.

$n_p = 1,560$, $n_m = 1,564$, $n_g = 1,572$.

Gis. — Se trouve dans de nombreux gîtes des comtés de Duchesne et de Uintah.

Étym. — En l'honneur de F. S. REED et J. J. MERGNER du Geological Survey.

C. G.

« SHCHERBAKOVITE »

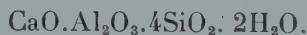
Transcription américaine (*Amer. Miner.*, 40, 788, 1955) et anglaise (*Miner. Abstr.*, 12, 569, 1955 et *Miner. Mag.*, 30, 736, 1955) du nom russe transcrit « stcherbakovite » en français (*Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 78, 352, 1955).

F. P.

WAIRAKITE

1. — A. STEINER. — Wairakite, the calcium analogue of analcime, a new zeolite mineral. — *Miner. Mag.*, G. B., 30, 691-8, 1955.

2. — D. S. COOMBS. — X-ray observations on wairakite and non-cubic analcime. — *Miner. Mag.*, G. B., 30, 699-708, 1955.



Crist. — Cubique, devenant monoclinique au cours du refroidissement, avec formation de macles. $1a$ ou $12/a$. $a = 13,69$, $b = 13,68$, $c = 13,56 \text{ \AA}$, $\beta = 90,5^\circ$, $Z = 8$.

Phys. — Cristaux atteignant 15 mm. Dureté : 5,5 à 6. Fusibilité 2,5. $d = 2,26$. Deux plans de séparation parallèles à des macles polysynthétiques et, en plaques minces, sur section (100), on distingue un clivage bissecteur des directions perpendiculaires de macles polysynthétiques.

Opt. — Incolore à blanc. Éclat vitreux à terne. Fragile. $2V = 70$ à 105° autour de n_g . Faible dispersion sur n_g , $r > v$. n_m voisin de a , n_p voisin de c . $n_p = 1,498$, $n_g = 1,502 \pm 0,001$.

Chim. — Déshydratation : 4,23 % entre 110° et 380° ; 4,09 % entre 380° et 800° ; 0,03 % au-dessus de 800° . Attaqué par HCl avec formation d'un gel. Analyse par J. A. RICHIE :

SiO_2	55,9
Al_2O_3	23,0
CaO	11,7
SrO	0,05
Na_2O	1,06
K_2O	0,16
Cs_2O	0,017
Rb_2O	0,0003
$\text{H}_2\text{O} +$	8,35
$\text{H}_2\text{O} -$	0,15
Total.....	<u>100,39</u>

Analogue calcique de l'analcime, mais ces deux minéraux ne semblent pas former de série isomorphe, peut-être à cause des différences de structure. On ne connaît pas de termes intermédiaires.

Gis. — Sondages à Warakei, Ile du Nord; Nouvelle Zélande. Dans des tufs brèches et ignimbrites rhyolitiques du Pliocène-Pleistocène, altérés par des venues hydrothermales alcalines à 200°-250°. Elle forme 2 à 15 % de certaines carottes de sondage, remplaçant les phénocristaux d'andésine et remplissant des cavités et des fissures, parfois associée à de la calcite et de l'aragonite.

Étym. — D'après le nom du gisement : Warakei.

F. P.

ESPÈCES MINÉRALES DISCRÉDITÉES

« ACHTARAGDITE »

V. V. LIAKHOVITCH. — Nouvelles données sur l'achtaragdite. — *C. R. Acad. Sci., U. R. S. S.*, 82, 625-8, 1955.

Pseudomorphose d'un minéral inconnu peut-être un hydrogrenat voisin de la hibschite, en un mélange, en proportions variables, de serpentine et de grossulaire et un peu de : chlorite, brucite, limonite, carbonates, calcédoine.

(D'après traduction de G. JOURAVSKY).

F. P.

« GRIFFITHITE » = SAPONITE FERRIFÈRE

G. T. FAUST. — Thermal analysis and X-ray studies of griffithite. — *J. Washington Acad. Sci.*, 1955, 45, n° 3, 66-70.

La griffithite qui était considérée comme une chlorite, appartient en réalité au groupe des montmorillonites et n'est qu'une saponite ferrifère.

C. G.

« LEMBERGITE » = SAPONITE FERRIFÈRE

T. SUDO. — Iron-rich saponite found from tertiary iron sand beds of Japan (Reexamination on « Lembergite »). — *J. Geol. Soc. Japan*, 1954, 60, 18-27.

Les études aux rayons X et les méthodes thermiques permettent d'assimiler la « leMBERGITE » japonaise à une saponite ferrifère.

C. G.

NOUVELLES DONNÉES

AUROSIBITE

J. SOBOTKA. — Aurostibit AuSb_2 , des filons de Krásná Hora et de Milešov (Première occurrence macroscopique). — *Rospravy Ceskoslov Akad Ved.*, 1954, vol. 64, n° 7, 43-60.

Se trouve en grains de 7 mm. Groupe de la pyrite Pa3. Classe 2/m3. $Z = 4$.

C. G.

BULTFONTEINITE

J. MURDOCH. — Bultfonteinite from Crestmore, California. — *Amer. Miner.*, 40, 900-4, 1955.

$a = 8,34$, $b = 11,18$, $c = 5,68\text{Å}$, $\lambda = 88^\circ 24'$, $\mu = 86^\circ 6'$, $\gamma = 90^\circ 0'$. Cf. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 78, 486, 1955).

GEDRITE

G. H. FRANCIS. — Gedrite from Glen Urquhart, Invernesshire. — *Miner. Mag.*, G. B, 30, 709-716, 1955.

WULFENITE

C. S. HURLBUT JR. — Wulfenite symmetry as shown on crystals from Yugoslavia. — *Amer. Miner.*, 40, 857-860, 1955.

La morphologie, les figures de corrosion, et l'existence de piézoélectricité, montrent que la symétrie de la wulfénite est et non 4/m.

F. P.

COURTES NOTES

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1956). LXXIX, 170-2.

NOUVELLE MÉTHODE DE SYNTHÈSE DE LA JOHANNITE



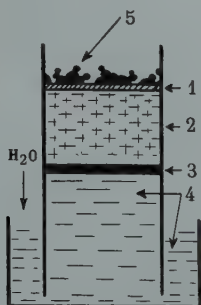
PAR C. GUILLEMIN ET R. PIERROT,

Laboratoire de la Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne.

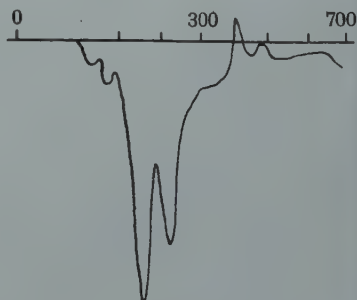
La synthèse de ce minéral a été réalisée récemment par Grun- (1953) en laissant en présence une solution de sulfate de cuivre de sulfate d'uranyle avec du carbonate de calcium.

Nous avons reproduit cette espèce en nous plaçant dans des conditions très proches des conditions naturelles : en soumettant des minerais altérés à une oxydation lente en atmosphère humide.

Nous sommes partis de pechblende altérée (La Crouzille), de pyrite sulfurée et de chalcoppyrite altérée. L'oxydation provoque la formation d'une solution sulfurée acide cuproferrique qui réagit sur la pechblende en donnant des sulfates complexes d'uranyle. Ces composés sont ensuite lentement hydrolysés.



1



2

- FIG. 1 — 1 = Couche fine de pechblende.
 2 = Pechblende-pyrite + chalcoppyrite.
 3 = Couche fine de pyrite.
 4 = Amiante pour creuset de Gooch.
 5 = Johannite.

FIG. 2. — Courbe d'analyse thermique différentielle de la johannite synthétique.

Nous avons utilisé un appareil très proche de celui employé par Bignand (1955) pour la synthèse de l'uranopilite (fig. 1).

L'eau arrive lentement au contact du mélange des minerais en poudre (tamis 200), et les efflorescences apparaissent en surface. Nous avons obtenu les meilleurs résultats avec les proportions suivantes :

10 parties de pechbende + 9 parties de pyrite + 1 partie de chalcoppyrite.

10 parties de pechblende + 5 parties de pyrite + 5 parties de chalcoppyrite.

Une humidité constante étant entretenue à une température d'environ 20°, les minéraux apparaissent après 3 à 4 semaines.

Résultats. — La johannite forme de petites masses arrondies, polycristallines, vert d'herbe, de 2 à 3 mm de diamètre ; elle est intimement mélangée de gypse et accompagnée par de la chalcantite, un sulfate d'uranium et de calcium (produit X de Bignand) et de l'uranopilite nettement postérieure.

Au microscope, les formations se résolvent en petits cristaux de formes arrondies, fréquemment maclés, jaune vert, transparents.

Fortement pléochroïque. Biaxe négatif.

n_p : Incolore = $1,573 \pm 0,001$; n_g : Jaune vert = $1,625 \pm 0,002$.

Le minéral est lentement soluble dans l'eau ; il n'est pas stable au contact des solutions phosphoriques ou arsénicales avec lesquelles il donne de la chalcolite ou de la zeunérite.

Les diagrammes de Debye-Scherrer (Cu K α) sont les suivants :

1° Johannite. Joachimstal (Hurlbut, 1950).

2° Johannite de synthèse n° 1.

1°				2°			
7,83 Å	6	2,44 Å	2	7,83 Å	F	2,42 Å	ff
6,45	9	2,38	1	6,13	F	—	
4,57	5	2,32	1	5,56	mF	—	
4,90	1	2,24	3	—		—	
4,40	4	2,19	2	4,36	mF	—	
3,82	10	2,13	3	3,85	FF	2,12	f
3,53	2	2,09	3	3,52	f	2,08	f
3,41	8	2,05	1	3,39	mF	—	
3,23	1	2,01	3	3,25	ff	2,00	f
3,10	large	1,929	4	3,15		1,927	f
2,94	3	1,899		3,00	diffus	1,882	ff
2,80	2	1,838	large	—		1,837	ff
2,67	3	1,801	1	2,80	f	1,795	ff
2,59	4	1,765	2	2,65	f	1,755	ff
				2,57	f		

Nous avons effectué une analyse thermique différentielle de la johannite synthétique renfermant de très faibles proportions de gypse (1 à 2 %) ; il existe deux crochets endothermiques, l'un à

150° et l'autre à 200°, qui doivent correspondre aux températures de départ de l'eau de cristallisation et de l'eau d'hydroxyle.

Signalons l'existence de la johannite dans le gîte du Limouzat ; Les Bois Noirs par Saint-Priest la Prugne, Allier. Elle apparaît en petites masses pulvérulentes, jaune verdâtre, accompagnée d'uranopilite à la surface de la pechblende, elle fournit le diagramme caractéristique de la johannite.

BIBLIOGRAPHIE

- C. BIGNAND (1953). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 78, 1-26.
 J. W. GRUNER (1953). — *U. S. Atomic En. Comm., R. M. E. 3044*, 3-38.
 S. HURLBUT (1950). — *Amer. Miner.*, 35, 531.

*
* *

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1956). LXXIX, 172-4.

ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE DE QUELQUES SULFURES

PAR G. SABATIER,

Laboratoire de Minéralogie, Sorbonne.

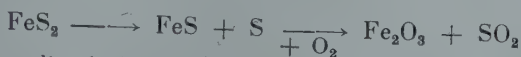
Des diverses réactions chimiques qui peuvent affecter un minéral en cours de chauffage, l'oxydation est une des plus banales ; elle s'accompagne en général, d'un fort dégagement de chaleur, facile à mettre en évidence par analyse thermique. Il semble pourtant qu'on ait rarement utilisé ce phénomène pour l'identification des nombreux minéraux susceptibles d'oxydation. Nous en faisons l'application à quelques sulfures.

Technique expérimentale. Les sulfures sont mis en poudre, formée de grains de 300 microns environ de diamètre, et mélangés à de l'alumine, de granulométrie voisine, dans la proportion de 4 % de sulfure pour 96 % d'alumine.

L'analyse thermique différentielle est effectuée sur ce mélange avec une installation classique. Les prises d'essais sont de 500 mg. ce qui correspond à 20 mg de sulfure. Les couples (Chromel-Alumel) plongent directement dans le mélange, et le dégagement de gaz sulfureux, en cours d'expérience, ne semble pas les altérer de façon sensible. La vitesse de chauffage est 8° C/minute.

Résultats. La fig. 1 a montre les résultats obtenus avec divers sulfures :

Pyrite FeS_2 . L'oxydation se traduit par un crochet aigu vers 550°C ; le léger dédoublement du crochet peut s'interpréter par les deux réactions successives :



admises pour l'oxydation de ce corps.

Blende ZnS . Oxydation très progressive entre 700 et 900°C .

Mispickel FeAsS . L'oxydation brusque se traduit par un crochet aigu à 570°C .

Chalcopyrite CuFeS . Le crochet exothermique d'oxydation étalé entre 400 et 700°C est suivi d'un petit crochet endothermique que l'on peut attribuer à la dissociation du sulfate de cuivre formé en cours d'oxydation.

Galène PbS . Crochet aigu d'oxydation à 850°C .

Ces courbes montrent des accidents bien nets, et il est facile de les distinguer. Mais pour que la méthode présente un intérêt pour

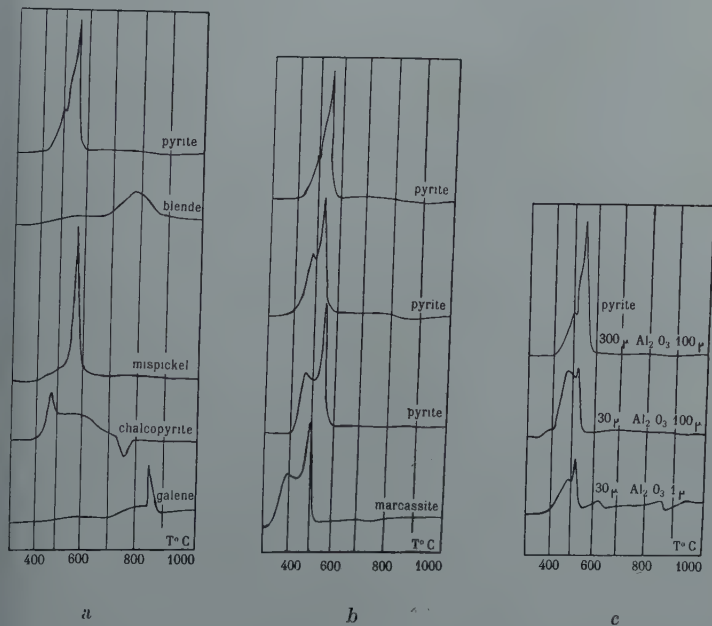


FIG. 1. — Courbes d'analyse thermique.

- a) de divers sulfures;
 b) de trois échantillons de pyrite et d'un échantillon de marcassite;
 c) d'une pyrite dans diverses conditions expérimentales.

l'identification, il faut encore que des échantillons différents d'une même espèce, donnent des courbes suffisamment voisines.

On a reproduit dans la fig. 1 *b* trois courbes de pyrite; elles sont pratiquement identiques, le dédoublement du crochet étant seulement plus ou moins marqué. On voit également sur la même figure la courbe donnée par une marcasite (variété polymorphe de la pyrite). Il s'agit d'une courbe très analogue aux précédentes, mais décalée d'environ 50° C vers les basses températures, et nous avons pu vérifier qu'il s'agit là d'un caractère constant. La méthode se révèle donc ici particulièrement fine, puisqu'elle permet de montrer l'analogie de ces deux variétés polymorphes, et en même temps les distinguer.

Comme toujours en analyse thermique, il est nécessaire d'opérer dans des conditions bien définies pour obtenir des résultats reproductibles. La grosseur des grains du sulfure, dont dépend la surface soumise à l'oxydation, et la grosseur des grains du diluant, qui règle l'accès de l'oxygène, jouent notamment un rôle important. La figure 1 *c* montre l'effet produit par une variation de ces deux facteurs. On voit que les courbes les plus nettes sont obtenues avec des poudres à gros grains tant en ce qui concerne le sulfure que le diluant.

Bien que divers auteurs se soient occupés de l'analyse thermique différentielle des sulfures, il semble que leurs résultats ne soient pas directement comparables aux nôtres; leurs expériences étant faites sous vide ou dans un courant de gaz inerte, et avec le sulfure pur, c'est plutôt la dissociation de ces corps que leur oxydation qui est mise en évidence.

Les quelques résultats obtenus, par la méthode simple, que nous avons décrite, sont, semble-t-il, assez encourageants, pour que l'on puisse espérer étendre son champ d'application à l'ensemble des sulfures et sulfosels.

*
* *

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1956). LXXIX, 174-6.

ÉTUDE DE QUELQUES ARGILES DE LA VALLÉE DE LA SAOURA

PAR S. CAILLÈRE, G. PETTER ET A. OBERLIN,

Laboratoire de Minéralogie du Muséum et de la Sorbonne, Paris.

Les échantillons étudiés proviennent des formations argilo-calcaires qui bordent la rive droite de l'oued Saoura (Sahara nord occidental).

L'âge et le faciès marin des couches où ils ont été prélevés sont attestés par les faunes de Brachiopodes et Céphalopodes. Ces échantillons s'échelonnent stratigraphiquement entre le sommet du Gothlandien et celui du Dévonien.

Le premier a été recueilli par M. Menchikoff, à l'ouest du lieu-dit « Km 30 » (30 km de Béni Abbes sur la piste d'Adrar). Il provient des couches terminales du Gothlandien, contenant une faune de *Spirifer*, *Lamellibranches* et *Orthocères*.

Les deux échantillons suivants proviennent des affleurements mis à découvert dans le large golfe dessiné par la Hamada au niveau de Béni Abbes. L'un a été prélevé dans l'Eifelien supérieur à *Pinacites ugleri* (dévonien moyen). L'autre provient du niveau à *Cheiloceras planilobum* et *Protornoceras planidorsatum*, caractéristiques de la base du Famennien (Zone II du dévonien supérieur).

Le dernier échantillon a été récolté en amont de Ouarourout dans une couche immédiatement surmontée par le dernier niveau à *Goniatites* et *Clyménies* dévoniennes, équivalent à la zone VI (sommet du dévonien).

L'étude de ces échantillons a été faite par les méthodes suivantes : rayons X (avec et sans gonflement au glycérol) analyse thermique différentielle, thermobalance, microscopie électronique.

1° *Kilomètre 30*. — Ce prélèvement contient 70 % de vermiculite, 30 % d'illite et des traces de chlorite.

2° *Ouarourout, Eifelien supérieur*. — L'échantillon contenant 0 % de calcite est une marne. La fraction fine purifiée par lévigation contient 35 % de vermiculite, 58 % d'illite et 7 % de chlorite.

3° *Ouarourout, Famennien, zone II*. — Dans ce cas la vermiculite représente 30 %, l'illite 70 %, la chlorite n'est pas décelable.

4° *Ouarourout, Famennien, zone VI*. — Le minéral est interstratifié, comportant 25 % de vermiculite, 75 % d'illite et des traces de chlorite.

L'étude de ces échantillons montre qu'ils renferment deux constituants phylliteux, la vermiculite et l'illite. Cependant le tableau I fait apparaître une variation des dépôts depuis la base jusqu'au sommet. Cette différence peut s'expliquer soit par une modification d'un dépôt initialement homogène, soit par un changement des conditions de sédimentation au cours des temps géologiques. Cette deuxième hypothèse permet de mettre en parallèle le changement important de la faune entre le sommet du Gothlandien et l'Eifelien supérieur et la variation notable de la quantité de vermiculite. Par contre entre l'Eifelien supérieur et le Famennien supérieur, malgré persistance du faciès à céphalopodes traduisant une certaine fixité

du milieu, la proportion d'illite continue à croître. Une étude complète de ces formations permettra de choisir entre ces deux hypothèses.

Dévonien supérieur	Famennien	zone VI (Wocklumeria)	{	25% vermiculite
		zone V		75% illite (interstratifié)
		zone IV		
		zone III	{	30% vermiculite
		zone II (Cheiloceras)		70% illite
Dévonien moyen	Frasnien	zone I		
		Givétien	{	35% vermiculite
		Eifélien		58% illite
Dévonien inférieur	{	supérieur (Pinacites)	{	7% chlorite
		inférieur		
Dévonien inférieur	{	Emsien		
		Siegenien		
		Gédinnien		
Silurien	sommet du Gothlandien		{	70% vermiculite
			{	30% illite

*
* *

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
(1956). LXXIX, 176-7.

SUR LA NON-EXISTENCE DU COMPOSÉ $\text{Fe}_4(\text{TiO}_4)_3$

PAR E. F. BERTAUT ET A. DURIF,

Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,
Institut Fourier, Grenoble, France.

Pouillard (1950), dans ses études sur le système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-TiO}_2$ a signalé un corps de formule $\text{Fe}_4(\text{TiO}_4)_3$ auquel il attribue une structure quadratique à faces centrées, de paramètres $a = 9,30 \text{ \AA}$, $c = 9,50 \text{ \AA}$, et dérivant de l'eulytine $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ (cubique) par une déformation. Un résumé a paru dans Structure Reports (1950).

Nous remarquons d'abord qu'une coordination tétraédrique de Ti est peu probable dans un oxyde binaire, ensuite que Pouillard ne mentionne pas dans son mémoire le diagramme de la pseudobrookite Fe_2TiO_5 ($a = 9,79 \text{ \AA}$, $b = 9,93 \text{ \AA}$, $c = 3,72 \text{ \AA}$, Bbmm-(1)₂ (Strukturber. II)), qui se forme avec facilité par simple chauffage des oxydes à 1000° C .

Or les équidistances données par Pouillard coïncident, aux erreurs des mesures près, avec celles de Fe_2TiO_5 , comme le tableau le montre.

D'autre part, dans nos essais le recuit du mélange de $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{TiO}_2$ à 1200°C a toujours produit un mélange de pseudo-obr-okite et de TiO_2 . Nous pensons donc qu'un composé $\text{Fe}_4(\text{TiO}_4)_3$ n'existe pas.

TABLEAU I.

Tableau des distances réticulaires de Fe_2TiO_5 .

$h \ k \ l$	$d \text{ calc.}$	$d \text{ Pouillard}$	I
0 2 0	4,96		
2 0 0	4,86	4,60	m
1 0 1	3,47	3,33	F
2 3 0	2,74	2,68	f
0 4 0	2,48	2,38	f
3 0 1	2,45		
4 0 0	2,44	2,32	f
2 4 0	2,21		
4 2 0	2,19	2,13	m
4 3 0	1,968	1,91	m
2 5 0	1,841	1,81	F
3 4 1	1,745	1,730	f
0 6 0	1,650	1,645	m
6 0 0	1,630	1,616	m

= intensité; F = forte; m = moyenne; f = faible.

BIBLIOGRAPHIE

- POUILLARD, E. (1950). — *Ann. Chim. (Phys.)*, 12, 5, 164-214.
Structure Reports (1950), 13, 254.
Strukturber. II (1928-1932), 336.

*
* *

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1956). LXXIX, 178-9.

UNE MÉTHODE DE CALCUL DES FACTEURS DE STRUCTURE

PAR A.-J. ROSE ET P. HERPIN,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne.

En 1948, l'un de nous a donné le principe général d'une machine permettant la sommation des séries de Fourier, destinée au calcul des cartes de densité électronique.

Le Centre National d'Études des Télécommunications, s'est chargé de la réalisation de toute la partie électromagnétique et de la mise au point définitive de cette machine. La partie mécanique, en particulier l'ensemble des compteurs totalisateurs, a été réalisée par l'atelier du Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne.

Cette machine effectue la sommation suivante :

$$\sum \sum \sum A(hkl) \frac{\sin}{\cos} 2\pi (hx + ky + lz)$$

hkl étant les indices des plans réticulaire de facteur de structure $A(hkl)$; les calculs sont effectués automatiquement et simultanément pour toutes les valeurs de x de 0 à 1 et pour une valeur donnée de y et z .

Ces données : $A(hkl)$, h , k , l , sont perforées sur une bande qui est enregistrée par la machine.

Dans le cas du *calcul des facteurs de structure* on a à calculer :

$$\sum f_i \frac{\sin}{\cos} 2\pi (hx_i + ky_i + lz_i)$$

hkl étant les indices du plan réticulaire considéré; x_i , y_i , z_i les coordonnées respectives des atomes de facteur de diffusion f_i .

Or, la partie trigonométrique de ce calcul peut très bien être effectuée par la machine pour toute une série de plans réticulaires h , k , l ; h prenant toutes les valeurs de 0 à 64.

Il suffit de donner une valeur constante à f_i et de perforer x_i , y_i , z_i à la place de hkl .

Les résultats partiels pour chaque type d'atome sont enregistrés. Pour avoir la contribution de chaque atome, il reste à multiplier ces résultats par les valeurs respectives de f_i .

Cette méthode est d'autant plus intéressante que le nombre d'atomes dans la maille est élevé.

Si les coordonnées des atomes sont précisées à quelques millièmes de la valeur des paramètres, les calculs sont effectués pour les valeurs des coordonnées qui permettent l'interpolation.

Ce procédé a été utilisé dans l'étude de la structure du rhodourioxalate de potassium : $\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, optiquement actif, qui cristallise dans le système hexagonal (groupe D_3^4 ou D_3^6 avec 6 molécules dans la maille élémentaire).

L'étude des projections de Patterson et des analogies avec l'indourioxalate de potassium ont permis de déterminer immédiatement la position des atomes de Rh et la configuration de l'ion $\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. On a pu calculer rapidement la contribution de ces 114 atomes de la maille élémentaire pour les différents plans réticulaire $h k 0$ $h \bar{k} l$ $h k \bar{l}$, et déterminer le signe des facteurs de structure, avec certitude pour tous les plans intenses, avec quelques ambiguïtés pour les plans faibles.

BIBLIOGRAPHIE

- ETELLIER, M. (1954). — *Echo Rech. C. N. E. T.*, nos 17, 14.
 ROSE, A.-J. (1948). *J. Rech. C. N. R. S.*, n° 7, 139.

*
* *

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
 (1956). LXXIX, 179-182.

LA SABUGALITE DU GITE DE MARGNAC II. HAUTE-VIENNE

PAR C. GUILLEMIN ET R. PIERROT,
 Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne.

Lors d'une visite du gîte de Margnac II effectuée fin 1954, l'un de nous remarqua au niveau — 11, la présence d'un minéral lamellaire différent de l'autunite de ce gisement. Nous avons pu recueillir une certaine quantité de ce minéral qui se révéla être la sabugalite :



Quadratique. $a_0 = b_0 = 6.96_4 \text{ \AA}$.

Nos valeurs sont semblables à celles fournies par Frondel dans son article (1951) établissant cette nouvelle espèce.

Faciès. — La sabugalite se présente à la surface du granit altéré en placages formés par des cristaux lamellaires entrecroisés à angle droit. Ces formations atteignent 5 mm d'épaisseur et les cristaux généralement polysynthétiques, ont $3 \times 1 \times 0,01$ mm de plus grande dimension.

Les individus isolés, très rares, petits, forment des lamelles allongées, limitées par les faces (100) et parfois (110). Ils sont aplatis suivant (001), cette face étant généralement très imparfaite.

Propriétés physiques. — Clivage micacé suivant 001, flexible, clivage net 100. La couleur est jaune paille clair, éclat nacré, transparent. Densité $3,15 \pm 0,02$. La fluorescence est semblable à celle de l'autunite.

Propriétés optiques. — Nous retrouvons pour ce minéral, les anomalies optiques fréquentes dans la famille de l'autunite.

Biaxe négatif. Extinction droite. Allongement positif. $2V$ varie entre 30 et 40° suivant les individus.

n_g : jaune pâle : 1,584; n_m : jaune pâle : 1,582; n_p : 1,564, calculé pour $2V = 35^\circ$.

Propriétés chimiques. — L'analyse qualitative montre la présence d'uranium, phosphore, aluminium, calcium et eau. Absence d'arsenic.

L'analyse quantitative fut effectuée par une semi-microméthode.

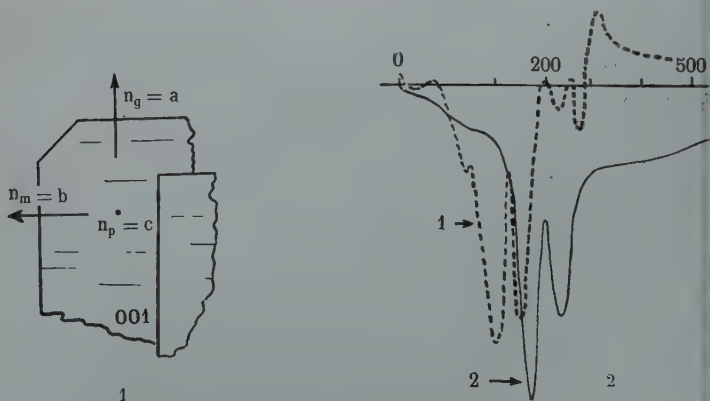


FIG. 1. — Propriétés optiques de la sabugalite.

FIG. 2. — Courbes d'analyse thermique différentielle :
1 = Autunite artificielle (Beintema).
2 = Sabugalite de Margnac II.

sur 130 mg du minéral; le phosphore et l'eau étant dosés sur des prises séparées. Le produit trié contenait de la limonite et les cristaux étaient fréquemment recouverts d'une couche très mince d'un produit pulvérulent jaune.

Résultats : 1° Sabugalite, Margnac II. 2° Analyse précédente recalculée à 100 après déduction de Fe_2O_3 .

	1°	2°
UO_3	67,5	68,5
Al_2O_3	2,9	2,9
Fe_2O_3	2,0	—
CaO	0,2	0,2
P_2O_5	13,5	13,7
H_2O	14,5	14,7
	<hr/> 100,6	<hr/> 100,0

Nous trouvons un déficit en eau qui s'explique par une légère perte dans l'atmosphère sèche du laboratoire. L'excès d' UO_3 et le déficit en P_2O_5 par rapport à la formule théorique peut provenir d'une décomposition superficielle du minéral avec formation d'oxyde d'uranium hydraté.

TABLEAU I

Diagrammes de Debye-Scherrer.

Intervalles réticulaires en Å, $\text{CuK}\alpha = 1,5374$

- 1 Sabugalite, Portugal (Fron del, 1951).
 2 Sabugalite, Margnac II.
 3 Sabugalite artificielle n° 14.

1	2	3
9,69 10	9,69 F-FF	9,79 F
6,56 1	—	—
5,59 1	5,59 ff	—
4,86 9	4,86 FF	4,91 F
4,39 4	4,39 f	4,36 f
3,47 8	3,46 FF	3,46 FF
3,36 1	—	—
3,22 1/2	—	—
3,06 1/2	—	—
2,82 1	—	—
2,452 2	2,450 ff	2,46 f
2,389 2	2,387 ff	—
2,188 6	2,188 F	2,19 m
1,792 1	1,790 ff	—
1,726 1	1,730 ff	1,74 f
1,641 1/2	—	—
1,552 1	1,550 ff	—
1,364 1	—	—

Déshydratation. — La courbe de thermobalance ne présente pas de paliers. Les études de la perte en eau effectuées par micropesée à intervalles réguliers donnent des résultats presque identiques à ceux de Frondel (1951). Nous avons effectué une analyse thermique différentielle qui confirme la non-existence de l'hydrate correspondant à la meta-I autunite.

Synthèse. — Nous avons opéré par dialyse en mettant en contact une solution contenant 0,27 cc d'acide phosphorique à 86 g avec une solution de 1 gr de nitrate d'uranyle et de 0,250 gr de chlorure d'aluminium ($\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). En huit jours, il apparaît un produit cristallin en aiguilles et lamelles quadratiques. Contenant de l'aluminium, ce produit fournit le spectre de poudre de la sabugalite (diagr. 3, tab. I).

BIBLIOGRAPHIE

- C. FRONDEL (1951). — *Amer. Miner.*, 36, 671-9.
 SCHOEP et STRADIOT (1947). — *Amer. Miner.*, 32, 344-7.

*
* *

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
 (1956). LXXIX, 182-3.

LA SCHOEPITE DU GITE DE MARGNAC II. HAUTE-VIENNE

PAR C. GUILLEMIN ET R. PIERROT,
 Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie Sorbonne.

Parmi les espèces de ce gîte, étudiées au laboratoire, nous avons pu déterminer la schoepite $\text{UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Ce minéral est signalé en France pour la première fois.

Nous avons trouvé sur un échantillon provenant du niveau — 5 et constitué par de la pechblende avec de la gummite et de la phosphuranylite, la schoepite sous deux aspects :

a) Petits cristaux (1/10 mm) facilement clivables, trapus, jaunâtre, transparents avec éclat vitreux. Absence de SiO_2 - P_2O_5 , PbO , CaO , BaO .

b) Gerbes fibreuses radiées. Couleur jaune citron, éclat mat. Au microscope, ces formations se résolvent en microcristaux.

Fort pléochroïsme. 2 V moyen. n_g : jaunâtre : $1,755 \pm 0,005$, n_m : jaune citron : 1,740, n_p : incolore : 1,683.

Ces propriétés sont intermédiaires entre celles de la schoepite et de la paraschoepite, variété de schoepite avec un état d'hydratation différent.

Les diagrammes de poudre de la schoepite de Margnac II sont semblables à celui fourni par la schoepite du Katanga (diag. 1-2, tab. I), avec des intervalles réticulaires légèrement plus grands. (Nous ne possédons pas de spectre de référence pour la paraschoepite).

Il est intéressant de souligner la présence de cette espèce dans le gîte de Margnac, car les cristaux du type b, peuvent provenir d'une pseudomorphose de la « ianthinite française » par oxydation lente sous l'eau (Bignand, 1955).

TABLEAU I

Diagrammes de Debye-Scherrer.

Intervalles réticulaires en Å, $\text{CuK}\alpha = 1,5374$

1° Schoepite n° 2704, Shinkolocwe, Katanga (Musée du Congo Belge).

2° Schoepite. Margnac II, Cristaux trapus.

1°		2°	
7,36 FFF	2,15 ff	7,42 FF	2,15 ff
3,65 mF	—	3,71 mF	2,12 ff
3,56 F	2,02 mF	3,61 F	2,05 fm (larg.)
3,47 m	1,96 m	3,55 mF	1,98 m
3,20 F	1,82 ff	3,25 F	1,87 ff
3,13 m	1,78 fm	3,19 mF	1,80 f
2,93 ff	1,74 f	—	1,78 ff
—	1,63 f (larg.)	2,78 ff	1,66 ff (larg.)
2,83 f	1,57 f	—	1,59 ff (larg.)
2,55 mF	1,45 ff	2,59 mF (larg.)	—
2,45 ff	1,42 ff	2,49 f	—
—	1,30 ff	2,35 ff	1,38 ff
2,23 ff	1,28 ff	—	—

BIBLIOGRAPHIE

C. BIGNAND (1955). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 78, 1-26.

BIBLIOGRAPHIE RÉGIONALE

MAROC

PAR C. GAUDEFROY ET F. PERMINGEAT,
Service géologique du Maroc, Rabat.

En vue de signaler aux lecteurs de ce Bulletin les recherches minéralogiques qui se font au Maroc, nous donnerons d'abord les renseignements généraux qui faciliteront les recherches bibliographiques ; ensuite un aperçu des articles parus depuis peu dans les publications du Service géologique ; et enfin un index des minéraux étudiés.

A. Renseignements généraux.

Le service géologique du Maroc édite une série d'ouvrages intitulée : « **Notes et Mémoires du Service géologique du Maroc** » ⁽¹⁾ sur la géologie régionale marocaine dans le sens le plus large. On y trouve des monographies stratigraphiques, morphologiques et paléontologiques, des cartes géologiques, des études de géologie appliquée à l'hydrogéologie, à la métallogénie, des études minéralogiques et pétrographiques, des notes sur l'industrie minière, etc. Cette série comporte à l'heure actuelle 145 publications distinctes, numérotées de 1 à 123, certaines d'entre elles étant jumelées sous le même numéro bisé. Elle a débuté en 1927, sous le nom de *Notes et Mémoire du Service des Mines et de la Carte géologique* et a conservé ce titre jusqu'en 1940 ; à partir de cette date, seul le titre général de série a changé, la numérotation des ouvrages s'est poursuivie sans interruption.

A partir de 1948, une partie de ces volumes a formé un recueil distinct avec un sous-titre s'ajoutant au titre principal. Celui-ci est toujours : « Notes et Mémoires du Service géologique du Maroc » et porte son numéro d'ordre dans la série générale ; le sous-titre *Notes du Service géologique* est accompagné d'une numérotation particulière : tome I, tome II, etc... Le tome XIII est actuellement en préparation. Chaque tome de ces « Notes du Service géolo-

(1) On peut se procurer les volumes des « Notes et Mémoires du Service géologique du Maroc » en s'adressant à la *Bibliothèque de la Division des Mines et de la Géologie, Rabat, Maroc.*

gique » groupe des mémoires d'auteurs différents sous les rubriques : stratigraphie, paléontologie, pétrographie, minéralogie, métallogénie, hydrogéologie, etc...

Comme plusieurs des volumes de la série générale ont été publiés à l'occasion du XIX^e Congrès géologique international d'Alger, 1952, ils se trouvent faire partie de deux collections, avec des couvertures différentes : 1^o *Publications du XIX^e Congrès géologiques international, Alger 1952*, *Monographies régionales*, 3^e série : *Maroc*; 2^o *Notes et Mémoires du service géologique du Maroc*.

Beaucoup d'autres études minéralogiques concernant le Maroc ont été publiées ailleurs. Voici les principaux recueils bibliographiques que l'on pourra consulter :

- a) BLONDEL, F. et DAUMAIN, G. [1952]. — Bibliographie géologique et minière de la France d'Outre-Mer. 2^e éd., I, Maroc, 333-367, *Publi. Bur. Et. géol. min. colon., Paris*.
- b) JOLY, F. [1950, 51, 52, 53, 54]. — Bibliographie géologique du Maroc. — *Notes Serv. géol. Maroc* III, 251-52; V, 249-69; VI, 255-76; VII, 309-40; VIII, 441-55; X, 153-81.
(Ce sont des listes bibliographiques annuelles qui continuent la bibliographie générale précédente).
- c) GAUDEFROY, C. [1951]. — Bibliographie des publications minéralogiques relatives au Maroc. — *Notes Serv. géol. Maroc*, V, 227-35.

Cette liste ne cite que les notes se rapportant directement à la minéralogie. Elle comporte 97 références de notes publiées au Maroc, en France et dans d'autres pays. Cette bibliographie, à très peu près exhaustive en 1950, sera périodiquement complétée par de nouvelles listes.

Le lecteur désireux d'avoir, sur les gisements minéraux, sur leur situation géographique, leurs conditions géologiques, et leurs paragenèses, des renseignements plus amples, pourra consulter les deux ouvrages suivants :

- d) DESPUJOLS, P. [1936] : Historique des recherches minières au Maroc, des origines à 1930. — *Notes Mém. Serv. Min. Carte géol.*, n° 37, 178 p., 19 fig. et cartes.
- e) XX. [1952]. — Géologie des gîtes minéraux marocains (zone française du Maroc). — *Notes Mém. Serv. géol., Maroc*, n° 87 (et XIX^e Congr. géol. intern., Alger, Monogr. région., 3^e sér. : Maroc, n° 1), 416 p., 48 fig. et cartes, 21 planches en couleurs.

(Chacun des 21 chapitres qui composent cet ouvrage a été rédigé par un ou plusieurs géologues et concerne un métal ou une substance minérale définie. Les 176 espèces minérales qui y sont citées, et les 566 gisements qui y sont décrits se retrouvent rassemblés dans un index et sont localisés sur les cartes. Des tables bibliographiques accompagnent chaque chapitre.)

B. — Monographies minéralogiques.

Nous ne donnons sous ce titre que les notes se rapportant directement à la minéralogie, laissant de côté des articles susceptibles d'intéresser les minéralogistes mais qui seraient mieux placés sous les rubriques : pétrographie et métallogénie.

En outre, nous nous limitons ici aux publications contenues dans les « *Notes du Service géologique, I à X, 1948 à 1955* » ; le lecteur se référera à la liste bibliographique signalée ci-dessus [Gaufrey 1951] pour toutes les publications minéralogiques antérieures à 1950.

Pour présenter les notes de minéralogie, nous les avons groupées en paragraphes par gisement ou ensemble de gisements semblables de manière à situer les minéraux dans leur cadre naturel et à faciliter leurs rapprochements dans l'esprit du lecteur. L'index qui suit permettra d'avoir une vue d'ensemble des minéraux étudiés et de retrouver aisément les références.

— 1 —

Le gisement d'Azegour, Haut Atlas de Marrakech, si riche en espèces variées, et sa région, ont encore fourni récemment bon nombre de minéraux intéressants : **scheelite**, **stéphanite**, **pyrargyrite**, **argentite**, **mauchérite** et **bismuth natif**, qui ont été décrits dans les notes suivantes :

- (1) PERMINGEAT, F. [1954]. — Sur quelques cristaux de scheelite de mine d'Azegour. — *Note Serv. géol. Maroc, IX*, 121-4.

Des cristaux de scheelite, associés à du grenat, de l'amphibole de la fluorine, de la pyrite et de la molybdénite se présentent en octaèdres $a^1(101)$ avec de rares facettes hémihédriques (2 fig., 1 planche photo). Les propriétés physiques et optiques sont données, ainsi qu'une analyse chimique, par T. DE CICHOKÍ.

- (2) PERMINGEAT, F. [1954]. — Description provisoire des espèces minérales du Maroc I. — Mauchérite, argentite, pyrargyrite, stéphanite. *Ibid.*, IX, 132-3. II. — Gersdorffite. — *Ibid.*, X, 132.

Étude sommaire des propriétés cristallographiques, physiques, optiques et chimiques de ces espèces en vue de leur identification. Une figure représente un cristal de gersdorffite en octaèdres a^1 avec facettes $p(001)$. La stéphanite, en cristaux à nombreuses facettes a été décrite en détail dans ce Bulletin en 1954 (77, 1254-9).

- (3) PERMINGEAT, F. [1954]. — Découverte du bismuth natif à Tiguel (Haut Atlas central). — *Ibid.*, IX, 93-5.

Description de sections polies (1 fig.) de mispickel contenant du bismuth natif, de la chalcopryrite et de la marcasite, et considérations sommaires sur le gisement.

— 2 —

Dans la région de Bou Azzer, Anti-Atlas, déjà célèbre par ses minéraux de cobalt et de nickel, on a découvert des cristaux remarquables de **magnétite**, d'**oligiste** et d'**antigorite**, de la **szaibelyite** et de la **rosélite**.

- (4) GAUDEFROY, C. [1953]. — Magnétite et oligiste d'Irhtem — Région de Bou Azzer (Maroc méridional). — *Notes Serv. géol. Maroc*, VII, 261-3.

Description de cristaux de magnétite nickélique en trapézoèdres très surbaissés (1 fig., 1 photo) et d'oligiste en rhomboèdres p avec facettes e_3 et b^1 maclés A_6 par pénétration (1 fig., 2 photo).

- (5) GAUDEFROY, C. et JOURAVSKY, G. [1953]. — Sur la présence de l'antigorite largement cristallisée dans le gisement de cobalt d'Irhtem région de Bou Azzer, Maroc méridional). — *Ibid.*, VII, 265-7.

Description et propriétés de l'antigorite se présentant en édifices étagés de tables rectangulaires de plusieurs centimètres de côté (2 photo.) et en veinules et imprégnations dans une gangue dolo-mitique.

- (6) GOLOUBINOV, R., JEDWAB, J., JOURAVSKY, G. [1953] : Sur la présence de la szaibelyite dans les gisements d'amiante chrysotile de la région de Bou Azzer (Maroc méridional). — *Ibid.*, VII, 269-71.

Étude optique et chimique, avec une analyse par T. DE CICHOCKI, de la szaibelyite fibreuse des Aït Ahmane.

- (7) GAUDEFROY, C. et PERMINGEAT, F. [1954] : Description provisoire des espèces minérales du Maroc. — I : Rosélite. — *Ibid.*, IX, 130-1.

Propriétés physiques, optiques et chimiques du minéral, ayant permis son identification dans la zone d'oxydation du filon 7 de Bou Azzer.

— 3 —

Les pegmatites sont abondantes dans les boutonnières de Pré-cambrien I de l'Anti-Atlas et dans le Paléozoïque de la région de Sidi Bou Othmane (Jebilet). On y a trouvé, entre autres minéraux, de la **niobite**, de la **tapiolite** et de la **loellingite**.

- (8) COISSET, P. et PERMINGEAT, F. [1951]. — Sur la tantalite et la niobite de l'Anti-Atlas. — *Notes Serv. géol. Maroc*, V, 237-42.

Description provisoire des niobo-tantalates de fer et de manganèse trouvés dans les pegmatites de Tazenakht et d'Iguerda. Une analyse de la niobite d'Iguerda, par G. CHARLOT, est donnée.

- (9) PERMINGEAT, F. [1954]. — Description provisoire des espèces minérales du Maroc — I : Tapiolite. — *Ibid.*, IX, 131-2.

Note sommaire sur les propriétés cristallographiques, physiques, optiques et chimiques de la tapiolite de Tazenakht et d'Iguerda, qui ont été exposées en détail dans ce Bulletin en 1953 (78, 123-56).

- (10) PERMINGEAT, F. [1952]. — Découverte de la niobite dans les pegmatites de Sidi bou Othmane, Jebilet. — *Ibid.*, VI, 248-52.

Les caractères cristallographiques (2 fig.), physiques et chimiques, ainsi qu'une analyse par T. DE CICHOCKI, de la niobite sont donnés; les autres minéraux de ces pegmatites sont signalés et une analyse de perthite est donnée.

- (11) PERMINGEAT, F. [1954]. — Description provisoire des espèces minérales du Maroc — II : Loellingite. — *Ibid.*, X, 131-2.

La loellingite est signalée dans la région de Tazenakht en plusieurs points : dans la lentille de pegmatite d'Angarf-Nord 1, dans un filonnet traversant le granite de Timrharhrine et à Tasriit.

— 4 —

Les gisements de plomb et de zinc, contenant accessoirement du cuivre, ont fourni, spécialement dans leur zone superficielle, quelques minéraux intéressants à signaler au Maroc : **vanadinite**, **wulfénite**, **mimétite**, **chalcantithe** et **phosgénite**.

- (12) GAUDEFROY, C. [1952]. — Étude cristallographique de la vanadinite du Tadaout, près de Taouz, Maroc sud-oriental. — *Notes Serv. géol. Maroc*, VI, 237-48.

La note donne une étude détaillée des formes des cristaux isolés, des groupements cristallins, des caractères d'hémiédrie, des apparences d'hémi-morphisme du minéral (4 fig., 2 planches photo.), et une analyse chimique par T. DE CICHOCKI.

- (13) KORNYENKO, P. et PERMINGEAT, F. [1954]. — Présence de la wulfénite et de la mimétite dans les Jebilet. — *Ibid.*, VIII, 129-33.

Les propriétés cristallographiques et optiques et un spectre de poudres de la mimétite sont donnés. Les cristaux de wulfénite sont examinés plus en détail : faces, apparence d'hémi-morphisme (2 fig.) et propriétés physiques et optiques sont étudiées.

- (14) PERMINGEAT, F. [1954]. — Deux gisement marocains de chalcantithe : Kettara et l'Assif el Mal. — *Ibid.*, VIII, 135-8.

Les propriétés cristallographiques, physiques et optiques et un spectre de poudres du minéral de ces deux gisements sont donnés, ainsi qu'une analyse des eaux de la mine de Kettara par P. COISSER.

- (15) GAUDEFROY, C. [1954]. — Description provisoire des espèces minérales du Maroc — I : Phosgénite. — *Ibid.*, IX, 129-30.

Propriétés cristallographiques, physiques, chimiques et pyrognostiques du minéral.

— 5 —

Dans les gisements de manganèse du Sud marocain, on a trouvé de la **hollandite** et de la **bémentite**.

- (16) BOULADON, J. et JOURAVSKY, G. [1953]. — Hollandite dans les gisements de manganèse du Maroc du Sud. — *Notes Serv. géol. Maroc*, VII, 253-5.

La hollandite en grands cristaux est signalée dans le filon 43 de la Bachkoun. Ses propriétés physiques et optiques (2 photo.) et une analyse par P. CHICHE sont données.

- (17) BOULADON, J. et JOURAVSKY, G. [1954]. — Sur quelques phénomènes de remplacement dans les ignimbrites des gisements de manganèse du Sud marocain. — *Ibid.*, VIII, 91-3.

La bémentite est identifiée par ses propriétés optiques (1 photo.) parmi les minéraux d'origine hydrothermale qui remplacent les constituants des ignimbrites, au voisinage de certains gisements de manganèse.

— 6 —

La prospection des roches éruptives post-liasiques du Haut Atlas oriental, a permis de découvrir de nombreux gisements de **vermiculite** et des cristaux de **zircon**.

- (18) AGARD, J., DESTOMBES, J. et JEANNETTE, A. [1953] : les gisements de vermiculite du Haut Atlas de Midelt. — *Notes Serv. géol. Maroc*, VII, 275-87.

La vermiculite a été trouvée (1 croquis de répartition) soit comme porphyroblastes d'une roche éruptive microgrenue liée aux syénites néphéliniques, soit comme constituant de « pegmatites » de syénites néphéliniques, soit enfin comme produit de métasomatose au sein de massifs de gabbros. Quatre analyses chimiques de roches, cinq analyses de vermiculite et cinq spectres de poudres de vermiculite (avec 3 photo.), qui est le plus souvent une hydrobiotite, sont données.

- (19) GAUDEFROY, C. [1954] : Notes cristallographiques sur la vermiculite du jebel Bou Ifouloussène (Région d'Anemzi-Tounfit), Haut Atlas de Midelt. — *Ibid.*, IX, 107-14.

Les formes, les macles, l'épitaixie par l'iodure de potassium, les inclusions orientées, les propriétés optiques, les phénomènes des houppes sont étudiés (2 planches photo.). Deux analyses de vermiculite par T. DE CICHOCKI sont données.

- (20) AGARD, J. et PERMINGEAT, F. [1954] : Description provisoire des espèces minérales du Maroc — II : Zircon. — *Ibid.*, X, 139-40.

Deux types différents de cristaux de zircon (2 fig.) : octaèdres quadratiques simples et octaèdres avec facettes simulant une symétrie inférieure, sont signalés. Les propriétés physiques et la fluorescence sont examinées.

— 7 —

Quelques minéraux de métamorphisme ont été récemment décrits au Maroc : **andradite**, **datolite**, **apophyllite** et **axinite** des calcaires d'El Hammam (Maroc Central) et **disthène** des schistes du plateau des Rehamna.

- (21) GAUDEFROY, C. [1954] : Description provisoire des espèces miné-

rales du Maroc — II : Andradite, datolite, apophyllite, axinite. — *Notes Serv. géol. Maroc*, X, 136-8.

Propriétés cristallographiques, physiques, optiques et chimiques de ces minéraux.

- (22) AGARD, J. et PERMINGEAT, F. [1954] : Description provisoire des espèces minérales du Maroc — II : Disthène. — *Ibid.*, X, 140-1.

Propriétés physiques et optiques de lamelles de disthène atteignant 10 cm de longueur.

— 8 —

Les affleurements permo-triasiques de la région rifaine ont fourni divers minéraux dont la plupart avaient été signalés par J. BOURCART ; certains sont remarquables : **fluorine**, **calcite**, **célestite** et **prehnite** près d'Ouezzane, **dipyre** près de Taounate.

- (23) AGARD, J. et GAUDEFROY, C. [1951] : Sur une paragenèse à fluorine dans la région d'Ouezzane. — *Notes Serv. géol. Maroc*, V, 219-22

Des cristaux de calcite transparente signalée par R. DARDEL, atteignant 40 cm, maclé A_6 et B^1 , et de fluorine, vert clair à blancs, transparents, atteignant 8 cm, sont décrits ainsi que leurs associations avec d'autres minéraux.

- (24) GAUDEFROY, C. [1951] : Prehnite dans le Trias de la région d'Ouezzane. — *Ibid.*, V, 243-4.

Description cristallographique (1 fig.) et caractères optiques de cristaux de prehnite trouvés dans les fentes d'une dolérite altérée.

- (25) GAUDEFROY, C. et PERMINGEAT, F. [1951] : Sur la célestite de la région d'Ouezzane et les minéraux qui lui sont associés. — *Ibid.*, V, 245-8.

Description cristallographique (1 fig.) et caractères optiques de petits cristaux de célestine et de tourmaline magnésienne, jaune brun, associés à de la dolomie, de la pyrite et une chlorite blanche.

- (26) GAUDEFROY, C. et PERMINGEAT, F. [1954] : Description provisoire des espèces minérales du Maroc — II : Dipyre. — *Ibid.*, X, 134-6.

Caractères cristallographiques (1 fig.) optiques et chimiques (une analyse par T. DE CICHOCKI) de cristaux prismatiques de dipyre, atteignant 2,5 cm de côté.

— 9 —

Diverses formes remarquables du carbonate de calcium ont été signalées au Maroc : cristaux et pisolite de **calcite**, cristaux d'**aragonite**.

- (27) GAUDEFROY, C. [1953] : Pisolites de calcite de Ras el Ma (région de Taza). — *Notes Serv. géol. Maroc*, VII, 257-60.

Description de pisolites sphériques et tronconiques (1 planche photo.) découverts dans une carrière d'« onyx calcaire » et essai d'explication de leur formation.

- (28) GAUDEFROY, C. et LUCAS, J. [1954]: L'aragonite de Tagnaneit (Moyen Atlas). — *Ibid.*, IX, 117-9.

Description des cristaux, en prismes pseudo-hexagonaux de 2×3 cm, et des conditions de gisement.

- (29) PERMINGEAT, F. [1954]: Description provisoire des espèces minérales du Maroc — II: Calcite. — *Ibid.*, X, 133.

De jolis cristaux de calcite de la mine de plomb de Bou l'Baroud (Anti-Atlas occidental) ont la forme générale du rhomboèdre e^1 , modifiée par de nombreuses facettes (2 fig.).

C. — Index des espèces minérales.

	§	Référence		§	Référence
Andradite.....	7	(21)	mauchérite..	1	(2)
Antigorite.....	2	(5)	mimérite... 4	(13)	
Apophyllite... 7	(21)		niobite..... 3	(8) (10)	
Aragonite..... 9	(28)		oligiste..... 2	(4)	
Argentite..... 1	(2)		phosgénite.. 4	(15)	
Aspinite..... 7	(21)		prehnite... 8	(24)	
Cémentite.... 5	(17)		pyrargyrite. 1	(2)	
Bismuth natif. 1	(3)		rosélite.... 2	(7)	
Calcite..... 8-9	(23) (27) (29)		scheelite... 1	(1)	
Célestite..... 8	(25)		stéphanite.. 1	(2)	
Chalcanthite.. 4	(14)		szaibelyite.. 2	(6)	
Étolite..... 7	(21)		tapiolite.... 3	(9)	
Épyre..... 8	(26)		tourmaline		
Ésthène..... 7	(22)		magnésienne 8	(25)	
Fluorine..... 8	(23)		vanadinite.. 4	(12)	
Fersdorffite... 1	(2)		vermiculite. 6	(18) (19)	
Gollandite.... 5	(16)		wulfénite... 4	(13)	
Hellingite.... 3	(11)		zircon..... 6	(20)	
Magnétite.... 2	(4)				

BIBLIOGRAPHIE

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
(1956). LXXIX, 192-9.

Les lacunes des cristaux et leurs inclusions fluides, par G. DEICHA
éditeur : Masson, Paris, 1955, 1 vol., 165 × 250, 126 pages
13 figures, 12 planches, prix : 950 fr. (ouvrage publié avec le
concours du C.N.R.S.).

Depuis plus d'un siècle, les inclusions gazeuses et liquides dans les matériaux solides de l'écorce terrestre ont attiré l'attention des minéralogistes. Beaucoup d'auteurs (Koenigsberger et Muller, 1906 ; Chamberlin, 1908 ; H. Faber, 1941), se sont surtout préoccupés de déterminations chimiques globales des constituants de ces inclusions, par broyage des roches qui les renfermaient, et récolte des produits gazeux éliminés, au besoin en chauffant la substance, procédé qui risquait de provoquer des réactions entre les constituants originels des inclusions.

Si l'on excepte quelques observations microscopiques isolées faites par divers pétrographes, aucune étude méthodique n'avait été encore faite sur la nature, la forme et le mode de répartition de ces inclusions, en liaison avec leur milieu d'origine.

C'est dans cette direction que M. Deicha a poursuivi ses recherches et l'ouvrage qu'il vient de publier nous apporte une riche documentation et des précisions nouvelles sur cette question.

Dans le premier chapitre, l'auteur montre comment la formation des lacunes primaires de cristallisation se relie aux autres phénomènes qui tendent à compliquer l'allure des cristallisations. La fréquence, la distribution, les dimensions et surtout la morphologie de ces cavités sont très sensibles aux variations d'équilibre entre le cristal et son milieu générateur, comme l'auteur le montre sur de nombreux exemples expérimentaux. Les lacunes de croissance des cristaux recèlent des témoins significatifs de ce milieu.

Les chapitres suivants donnent une description d'ensemble des méthodes de recherches et des techniques d'étude physique de ces inclusions dans les minéraux ou les roches : essais par écrasement entre deux lames de verre dans un liquide visqueux, décrépitoscopie, emploi de platines chauffante et réfrigérante.

Les résultats obtenus à l'aide de ces méthodes comparés aux observations faites sur les cristaux obtenus artificiellement, permettent d'établir la distinction entre les inclusions primaires et les inclusions secondaires.

Et l'étude systématique faite par M. G. Deicha de ces témoins du milieu où les constituants des roches se sont formés, intéresse tous ceux qui étudient à divers points de vue les manifestations hydrothermales, pneumatolytiques, magmatiques et métamorphiques de l'écorce terrestre. Ainsi, la connaissance des inclusions fluides des roches apparaît comme un caractère pétrographique essentiel, dont il faut tenir compte dans les discussions théoriques sur le mécanisme des échanges chimiques dans la pétrogenèse profonde.

L'ouvrage de M. G. Deicha est donc de ceux qui peuvent rendre de très grands services aux chercheurs, minéralogistes, pétrographes, cristallographes ou géochimistes.

J. ORCEL.

*
**

Handbuch der Mineralogie, Ergänzungsband II, Neue Mineralien und Neue Mineralnamen, C. HINTZE et K. F. CHUDoba, éditeur : Walter de Gruyter et Co. Berlin, 1955, fascicule 6, p. 401 à 480, 175 × 255, prix : DM. 22.

Cet ouvrage est le dernier fascicule d'un nouveau tome du *Handbuch der Mineralogie* de Hintze : Neue Mineralien und neue Mineralnamen, couvrant la période 1937-1953. Nous avons déjà signalé la parution des 5 premiers fascicules dans la bibliographie des fascicules 7-9, 1954 et 4-6, 1955, du Bulletin de la Société.

Nous ne pouvons que renouveler nos félicitations à l'auteur, pour ces mises au point, concernant les nouvelles espèces. La notion d'espèce nouvelle est discutée en quelques pages et 37 pages sont consacrées à un répertoire de ces minéraux, classés d'après leur composition et leurs propriétés structurales ; l'accent étant mis sur le grand nombre de synonymes qui encombrant la littérature minéralogique.

Nous estimons que ce tome supplémentaire au traité de Hintze, indispensable à tout minéralogiste, connaîtra un succès mérité.

C. GUILLEMIN.

*
**

Glans en gloed uit donkere diepten, par B. MIDDERIGH-BOKHORST, éditeur : Nijlmi en Arnhem, 'S-Gravenhage, 1955, 1 vol., 200 × 270, 83 pages, 16 planches en couleurs, nombreuses illustrations.

Dans ce livre, dont le titre pourrait être traduit par « Splendeurs et éclats des mondes souterrains », l'auteur nous présente l'histoire

des pierres précieuses sous la forme d'une nouvelle destinée aux enfants.

Un jeune garçon, Bert, a de fréquents entretiens avec un joaillier qui captive son intérêt en lui ouvrant le monde des pierres précieuses et ornementales. Ce joaillier donne à Bert et à sa sœur une vue générale sur les origines et l'historique des principales pierres utilisées en bijouterie, sur la façon de les travailler, sur leurs propriétés, etc... Il insiste sur les fascinantes destinées de certains bijoux et l'histoire du Koh I Noor lui permet d'exposer les vertus souvent maléfiques qui leur sont attribuées.

Le texte, richement illustré, contient de nombreuses planches qui donnent les principales caractéristiques physiques, la composition, les gisements et les usages de ces minéraux.

Les illustrations reproduisent des aquarelles, effectuées par l'auteur et son mari. Elles sont en général excellentes, nous citerons en particulier, la malachite (p. 10), les tourmalines bicolores de Pala (p. 48), les groupes de cristaux de quartz (p. 53-55), la splendide agate de la page 63. Signalons cependant la qualité inférieure des bleus ; ce fait est net pour le lapis lazuli et l'azurite.

Ce livre, parfaitement composé, peut faire éclore des vocations tant chez les jeunes que chez les adultes et notre seul regret est qu'il ne soit pas édité en langue française.

C. GUILLEMIN.

*
* *

Traité de Micro-Analyse Minérale, tome II, par C. DUVAL, éditeur : Presses scientifiques Internationales, Paris, 1 vol., 1955, 165 × 250, 448 pages, 59 figures.

Nous avons déjà signalé la parution du premier tome de ce *Traité de Microanalyse minérale* dans le fascicule 7-9, 1954, du Bulletin de la Société.

Le tome II traite des éléments suivants, tant d'un point de vue qualitatif que quantitatif : titane, vanadium, chrome, manganèse, zirconium, niobium, molybdène, hafnium, tantale, tungstène, rhénium, thorium, uranium, transuraniens.

Si nous considérons cet ouvrage par rapport à nos préoccupations propres, nous pourrions faire quelques critiques à l'auteur. En particulier pour la minéralogie, la liste des composés naturels est trop complète et basée sur des ouvrages trop anciens ; il y a confusion constante entre minéral et minerai, espèce et variété, enfin il apparaît de nombreuses erreurs de formule et même d'orthographe.

Dans les chapitres séparations, un certain nombre de paragraphes

nous paraissent inutiles ; nous citerons, par exemple, titane et métaux de la mine de platine, zirconium et indium, etc.. Très souvent ces séparations ne mettent en jeu que des applications classiques de la chimie qualitative. La séparation du thorium de ses isotopes n'a pas sa place dans un traité général de microanalyse et il en est de même pour les articles sur les transuraniens qui, s'ils possèdent un intérêt évident d'information, n'ont guère de chance de servir pour des laboratoires courants de microanalyse et sont trop résumés pour servir à des spécialistes.

Signalons enfin l'emploi du néologisme « attaquabilité » (p. 20).

Si nous exceptons ces critiques mineures, nous ne pouvons que féliciter l'auteur pour le tableau complet des propriétés qu'il fournit pour chaque élément, pour la façon minutieuse avec laquelle, les modes opératoires sont décrits. Signalons une bonne classification et une utile nomenclature des différents états d'ionisation du vanadium. La bibliographie est très complète, ce qui fait de cet ouvrage un remarquable outil de travail de présentation parfaite.

Ce traité de microanalyse est donc à conseiller à tout chimiste et pour terminer, nous renouvelerons nos souhaits de parution rapide des deux derniers tomes.

C. GUILLEMIN.

*
* *

Nuclear geology, par H. FAUL, éditeur : J. Wiley, New York, 1954, 1 vol., 414 pages, 84 figures, 155 × 240, prix : \$ 7.00

Dans sa préface l'auteur déclare que ce volume a été conçu pour couvrir le champ qui sépare la physique nucléaire de la géologie façon « pick and handlens ». Ce livre doit permettre aux chercheurs et aux géologues d'appliquer aux études minéralogiques et géologiques les méthodes les plus modernes de la physique.

L'ouvrage a été réalisé sous la forme d'un symposium. Chaque chapitre ayant été traité par un savant faisant autorité. Certaines matières déjà exposées dans d'autres livres ont été presque entièrement laissées de côté, c'est le cas de la géologie des isotopes.

Après un historique rapide le premier chapitre est une introduction à la physique nucléaire, à ses instruments, et à ses méthodes. Ces 68 pages seront précieuses aux géologues et aux minéralogistes, car un grand nombre de techniques qui ne leur sont pas familières sont clairement et simplement exposées.

Les chapitres 2, 3 et 4 concernent l'état naturel de l'uranium, du thorium, du potassium et des gaz rares ; la géochimie des deux premiers éléments est traitée en détail, en particulier, les conditions de dépôt syngénitique de l'uranium. Par contre, le chapitre

*

sur le potassium est pratiquement limité à l'évaluation de son abondance dans la croûte terrestre.

Après un chapitre consacré à l'origine de la chaleur dans les roches, le chapitre 6 est réservé aux effets des radiations sur les minéraux, sur les sédiments carbonatés, et le chapitre 7 envisage la formation des hydrocarbures liquides et solides sous l'effet de l'énergie nucléaire.

Le chapitre 8 étudie les méthodes physiques de recherches des gisements radioactifs, de nombreuses pages exposant les causes possibles d'erreur et les méthodes de calculs.

Le chapitre 9 (100 pages) expose en détail les techniques de détermination des âges géologiques. L'auteur donne un répertoire de quelque 500 mesures (remarquons avec regret qu'une seule détermination a été faite en France). Après avoir décrit les méthodes au plomb et traité de l'hélium, de ses conditions de migration dans les roches, les méthodes au strontium, à l'argon, potassium et au radiocarbone sont étudiées.

Dans le dernier chapitre, Urey discute l'origine de la terre.

Ce livre se termine par une bibliographie comprenant 700 références.

La seule critique que nous puissions faire de cet ouvrage concerne son manque d'homogénéité et parfois nous n'avons qu'une idée fragmentaire de ce qui devrait être un ensemble.

Nous ne sommes pas non plus d'accord avec Faul lorsqu'il pense qu'un article écrit par le spécialiste même de la question soit toujours le plus clair.

Nous résumerons notre pensée sur ce livre en signalant qu'il fait partie de la vingtaine d'ouvrages qui se trouve à portée de main sur notre bureau.

C. GUILLEMIN.

*
* *

Introduction to the space groups, par P. TERPSTRA, éditeur : J. B. Wolters, Groningen, 1955, 1 vol., 160 pages, 111 figures, 180 x 255, prix : \$4.

L'étude des 230 groupes de symétrie de position demande aux étudiants un effort de beaucoup supérieur à celui qui est nécessaire pour l'acquisition des notices de symétrie d'orientation. Tout exposé tendant à diminuer cet effort ne peut donc être que le bienvenu. Le tour de force pour le professeur (et les meilleurs doivent être un peu prestidigitateurs), consiste donc à rendre plaisante une matière de mauvaise réputation. M. Terpstra a le secret de ces métamorphoses. Son livre commence par une image de conte de fées, un conte frison, où des cavaliers noirs s'imbriquent par l'effet de

plans de symétrie translatatoires, dans des cavaliers blancs. Cette première image introduit les éléments avec translation et leurs combinaisons, que M. Terpstra étudie dans le cas de symétries orthorhombiques. Puis vient l'étude des groupes d'espace et leur représentation matricielle selon Niggli. Les publications originales de Niggli sur ce sujet étaient assez compactes et rédigées en langue allemande. Cet exposé aéré et assorti de très nombreux exemples et applications touchera certainement un public beaucoup plus vaste, sans doute aussi plus jeune et je suis sûr que le Professeur Niggli aurait apprécié cet exposé clair et concret qui montre combien sa théorie est simple élégante et commode.

H. CURIEN.

*
* *

Praktische edelstein-Prüfung, par B.W. ANDERSON, adaptation du Professeur W. F. Eppler, éditeur : Rühle-Diebener-Verlag K. G., Stuttgart, 1955, 1 vol., 262 pages, 5 planches en couleurs, 64 figures, 155 x 210, prix : DM. 24,90.

Ce livre traitant des moyens de reconnaissance des pierres précieuses est une version allemande du volume qui parut en Angleterre sous le titre *Gem testing*.

Dans la première partie (jusqu'à la page 118) l'auteur rappelle les différentes bases physiques nécessaires à l'analyse et à la détermination des pierres précieuses en général, et décrit l'appareillage nécessaire ; les premiers chapitres se rapportent à la réfraction, la double réfraction, le dichroïsme, le poids spécifique ; un paragraphe, aux différents systèmes cristallographiques. Les pierres synthétiques (p. 64 à 88) n'auraient pas dû être traitées avant la microscopie et la spectroscopie.

Dans la partie principale du livre (p. 119 à 215) on trouve une description détaillée des pierres précieuses parmi lesquelles on peut citer le diamant, le rubis, le saphir, puis l'aigue-marine, l'alexandrite, le zircon et la topaze.

Dans un autre chapitre elles sont classées suivant leur coloration : rose, violette, brune ou orange. On trouve, ensuite, le quartz, l'opale, le grenat, la tourmaline, le péridot et les spinelles. Le chapitre suivant est consacré aux pierres opaques, corail, spaths, etc... Chaque étude comprend outre la description : les propriétés physiques, optiques (réflexion totale, réfraction, coloration), les différents moyens de reconnaissance (dureté, poids spécifique, etc...), l'étude spectroscopique. A la fin de chaque chapitre se trouve un tableau résumant les caractéristiques des pierres qui présentent des analogies à celles qui ont été étudiées en détail.

Un chapitre traite des perles (précieuses et de culture) et des méthodes permettant de les distinguer au moyen des rayons X.

La dernière partie se compose d'un lexique alphabétique des termes techniques utilisés, des tableaux récapitulatifs très commodes qui rappellent les caractéristiques principales, couleur, dureté, poids spécifique, indice, etc...

On remarquera l'excellente qualité des cinq planches en couleurs dont seule la première se trouve dans l'édition anglaise, les quatre autres sont extraites du livre de M. le professeur Eppler, *Pierres précieuses et bijoux*, qui fit la traduction allemande de ce volume.

E. WEINRYB.

*
* *

Some aspects of ferroelectricity, par G. SHIRANE, F. JONA et R. PEPINSKY, éditeur : Department of Physics, The Pennsylvania State University, 30 juin 1955, 1 vol., 139 pages, 79 figures, 6 tableaux, 165 références, 220 × 280.

(Apparaître dans : *Proceedings of Institute of Radio Engineers*.)

On peut s'étonner de trouver ici l'analyse d'un article publié dans une revue d'électronique.

C'est qu'en effet cet ouvrage (dont notre Société a reçu une prépublication) est le plus important paru jusqu'à ce jour sur la ferroélectricité.

Les auteurs se défendent d'avoir voulu traiter tous les aspects du sujet. Leur but est de discuter de la structure des cristaux et de leurs domaines en relation avec leurs propriétés diélectriques. Mais, si les propriétés électrooptiques élastiques et piézoélectriques ne sont pas abordées, pas plus que les problèmes de vieillissement, ni les applications aux transducteurs électrostrictifs ou aux circuits non linéaires, ni encore certains phénomènes mal connus comme les effets pyroélectriques ou redresseurs, on constate qu'en réalité cet article est un exposé général de la ferroélectricité.

Après une brève introduction traitant de la terminologie, le deuxième chapitre présente les propriétés fondamentales des ferroélectriques : structure cristalline, cycle d'hystérésis, constante diélectrique, division en domaines.

Le troisième chapitre décrit les quatre familles ferroélectriques connues : celles du phosphate monoammonique, du sel de Seignette, du titanate de baryum et du sulfate double d'aluminium et de guanidine.

Le quatrième chapitre traite uniquement du titanate de baryum. Les méthodes permettant d'obtenir les monocristaux sont décrites.

Les variations des propriétés diélectriques en fonction de la température sont exposées et discutées dans la théorie de Devonshire avec mention spéciale de la thermodynamique de la transition supérieure.

Le cinquième chapitre est consacré à la ferroélectricité et à l'antiferroélectricité dans les composés de la famille du titanate de baryum.

Le sixième chapitre est une revue des études structurales récentes, aux rayons X et aux neutrons. Les transitions se traduisent par des déplacements atomiques de quelques centièmes d'angström dont la connaissance exacte est très précieuse pour la compréhension du phénomène.

Le septième et dernier chapitre est un retour sur la structure en domaines. Les propriétés dynamiques des limites de domaines sont décrites en connexion avec la réalisation de mémoires de machines électroniques.

L'ensemble de l'ouvrage constitue donc une mise au point très utile sur ce sujet en plein essor.

Y. LE CORRE.

IMPRESSION DES MÉMOIRES

ARTICLE 1.

Le Bureau de la Société est assisté d'un Comité de Lecture et d'un Comité de Nomenclature dont les fonctions sont définies dans les articles 2 et 3.

ARTICLE 2. — Comité de Lecture.

- § 1. — Aucun mémoire ne peut être imprimé dans le Bulletin sans l'approbation du *Comité de Lecture*.
- § 2. — Les membres de ce Comité assument la *responsabilité* de la publication des mémoires dans le Bulletin.
- § 3. — Ce comité est composé de *six membres* élus sur proposition du Conseil d'Administration à l'Assemblée Générale annuelle. Ils sont rééligibles chaque année.
- § 4. — Le Président, assisté des membres du Bureau, réunit le Comité de Lecture chaque fois qu'il le juge nécessaire.
- § 5. — Chaque mémoire est soumis au Comité de lecture qui désigne un Rapporteur. L'identité du Rapporteur n'est pas révélée.

S'il le désire le Rapporteur pourra se mettre en relation avec l'auteur par l'intermédiaire du Bureau de la Société.

Les rapports sont confidentiels. Si exceptionnellement le Rapporteur pense qu'il est préférable de discuter certains points avec un tiers, il doit s'assurer que la discussion reste confidentielle.

Le manuscrit ne doit pas être reproduit sans le consentement de l'auteur.

Le rapport doit comprendre les réponses aux questions suivantes :

- a) Le travail est-il original et nouveau ? (Il ne doit avoir fait l'objet d'aucune publication antérieure, à l'exception de quelques notes succinctes analogues aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences) ;
- b) le travail est-il intéressant du point de vue technique ou documentaire ?
- c) le mémoire doit-il être imprimé sous la forme reçue ? (réduction du texte, du nombre de figures et de photos, indication de passages à supprimer, remplacement de

tableaux par des figures, simplification des développements mathématiques);

d) une autre revue spécialisée conviendrait-elle mieux pour la publication de l'article ?

Le Bureau de la Société demande au Rapporteur de vouloir bien signaler les corrections soit en marge au crayon, soit sur une feuille séparée jointe.

Si le mémoire et le rapport ne peuvent être retournés au Secrétariat dans un délai de deux semaines, le Bureau prie le Rapporteur de vouloir bien l'en informer.

ARTICLE 3. — Comité de Nomenclature.

§ 1. — Aucun travail relatif à la description de nouvelles espèces minéralogiques ne pourra faire l'objet d'une communication ou d'une publication, sans l'accord du *Comité de Nomenclature*.

§ 2. — Ce Comité est composé de *six membres* élus sur proposition du Conseil d'Administration à l'Assemblée Générale annuelle. Ils sont rééligibles chaque année.

§ 3. — Le Président, assisté des membres du Bureau, réunit les membres du Comité de Nomenclature, chaque fois qu'il le juge nécessaire.

§ 4. — Pour qu'une espèce minérale nouvelle soit *approuvée* par le Comité de Nomenclature, il faut qu'elle comporte une étude détaillée comprenant en particulier :

- les caractères cristallographiques : étude des formes, clivage, *étude aux rayons X*, *spectre de poudre* et, si possible, étude de la maille (paramètres, groupe de recouvrement, etc...);
- les caractères physiques : aspect, cassure, dureté, *densité*, analyse thermique, déshydratation,...;
- les caractères optiques : couleur, éclat, biréfringence, signe optique, *indices de réfraction*, signe d'allongement, valeur de l'angle $2V$,...;
- les caractères chimiques : *analyses quantitative et qualitative*, principales réactions, analyse spectrographique, microanalyse,...;
- les gisements : origine, description des gîtes,...;
- une critique : discussion ou discrimination avec les minéraux du même groupe, justification du nouveau nom ou du rejet dans le cas d'une espèce discréditée.

TABLEAU DES

Extrait du Guide p

316

TEXTE A CORRIGER (verso).

l/ r/ g/	C'est un fait digne de remarque que l'in-	Lettres
puissam. H	vention qui a contribué le plus utilement	Mot à c
les, é,	à perpétuer souvenirs historiques n'ait pu	Lettre c
g g	jusqu'à ce jour répandre quelque clarté	—
m m	sur le mystère en enveloppe sa propre ori-	—
U U	gine. Trois villes, Mayence, <u>et</u> <u>Strasbourg</u>	—
U	le berceau de l'imprimerie. Quant à l'é-	Lignes 2
U	Harlem, se disputent l'honneur d'avoir été	—
xv //	poque de sa naissance / on la fait générale-	Ponctua
I /	ment remonter à la moitié du <u>XV^e</u> siècle.	Petites
#	Il résulte néanmoins de l'hésitation des érudits	Grande
U I	sur ce point historique une incertitude qui	Sépar
o) n)	porte à la fois sur l'au <u>D</u> teur, sur le <u>J</u> lieu	Mot à r
U	et sur l'année de cette découverte. Que si	rappre
U	l'on considère la <u>proximité</u> des temps et	Lettres
U	des <u>lieux</u> témoins de cet événement, on	—
i	expliquera assez difficilement les causes qui	Apostro
U	suspendent encore de nos jours la solution	Ligne à
U	de ce triple problème. Le concours des	— à
U	traditions contemporaines et des plus savantes	Lignes 2
U	investigations n'a jusqu'ici donné pour	—
m e	résultats que certaines probabilités plus ou	Lettres
U	moins fondées, mais jamais une évidence	Espace
U	suffisante pour triompher des scrupules	Alinéa à
U	de l'histoire. Depuis le commencement du	Lettre p
g n	xvi ^e siècle jusqu'à nos jours, un très-	Lettres M
U	grand nombre d'ouvrages ont été publiés sur	Alinéa à
U	cette matière dans différents pays. —	—
U	(Les historiens et les bibliographes se sont	Lignes 2
U	livrés aux recherches les plus laborieuses et	— à
U	les plus diverses, sans parvenir à une cer-	A mettre
U	titude irréfragable sur aucun des trois points	—
U	controversés.	—

E CORRECTION

teur, de Th. LEFÈVRE.

remonter. « Mon cousin, comment arrive-t-il que la
gendarmerie de Santander, de la Biscaye et
de l'Aragon n'est pas payée ? Écrivez au gé-
néral Caffarelli pour la Biscaye et Santan-
der, et au général Suchet pour l'Aragon, de
prendre des mesures pour faire sur-le-champ
solder cette troupe. Les gendarmes do-
être payés avant tout. »

Napoléon
à Berthier.

c / p / r /

Couper

« Mon cousin, demandez aux ministres
d'Espagne à Paris, des notes précises sur les
abus qu'ils reprochent au général X... Man-
dez, à ce général que je vois avec surprise qu'il
se soit attribué des sommes qui ne lui étaient
pas dues ; / qu'il a / pris 9,000 / fr. / par / mois,
traitement qu'on ne fait pas même à un gé-
néral maréchal, commandant une armée ; et
qu'il est probable que le trésor ne regardera
pas cette somme comme légalement ré-
çue. »

Napoléon
à Berthier.

P Bourdon
(V. copie, p. 7.)

+

////////

« Mon cousin, je vous envoie des extraits
des journaux anglais. Envoyez-en une note
au duc de Dalmatie, et témoignez-lui mon
mécontentement de ce que les divisions espa-
gnoles soient à Lisbonne et qu'il ne fasse rien. »

o ///

« Mon cher cousin, donnez ordre au géné-
ral Thouvenot de faire confisquer toutes les
marchandises anglaises et coloniales. On as-
sure qu'il a reçu un droit de 10 pour cent.
— Si cela est vrai, il faut lui faire restituer
ces sommes, et confisquer toutes les marchan-
dises qu'il aurait laissé débarquer. Il aurait
là commis une grande faute. »

H bon

≠ des marchandises moyennant

S'il n'est pas possible de donner la composition chimique exacte d'une espèce qui, par tous ses autres caractères, est nouvelle, cette espèce peut être décrite, mais l'auteur ne peut lui attribuer un nom spécifique.

§ 5. — Les auteurs devront déposer au Secrétariat de la Société 5 exemplaires dactylographiés de leur mémoire.

ARTICLE 4. — Classification et importance des mémoires.

§ 1. — Le *Bulletin* de la Société ne publie que les mémoires et les articles originaux de ses membres.

§ 2. — *Sujets traités :*

Ces mémoires et ces articles devront avoir trait à des sujets de minéralogie ou de cristallographie, ou être intimement liés à ces deux disciplines, ils devront pouvoir être classés dans une des catégories suivantes :

- a) articles concernant les résultats des travaux scientifiques récents ;
- b) biographies et notices sur les travaux scientifiques de savants minéralogistes et cristallographes décédés ;
- c) exposés de mise au point, qui devront avoir trait à des sujets d'actualité et ne pas avoir fait l'objet de monographies d'ensemble ;
- d) courtes notes concernant des résultats d'observations, de recherches, d'analyses ou de nouvelles méthodes, etc... ;
- e) thèses de doctorat et gros mémoires.

D'autre part, ils devront être *acceptés* par le Comité de Lecture.

§ 3. — *Longueur du texte :*

- les mémoires des *catégories a, b, c*, ne devront pas dépasser 15 pages de Bulletin (une page de bulletin contient au maximum 37 lignes de 60 caractères et intervalles), y compris quelques figures au trait et au maximum une planche recto-verso de photographies ;
- les mémoires de la *catégorie d* ne devront pas dépasser la valeur de 3.000 caractères et intervalles. Ils pourront éventuellement être accompagnés au maximum de deux figures au trait ou photographies pouvant chacune être réduite dans un cadre de 20 cm² maximum ;
- les mémoires de la *catégorie e* ne sont imprimés qu'exceptionnellement sur décision du Comité de Lecture. Leur pré-

sensation est soumise à des règles spéciales (art. 8). La totalité du texte ne doit pas dépasser 60 pages de Bulletin ⁽¹⁾.

ARTICLE 5. — Contribution aux frais d'impression.

§ 1. — *Les frais d'impression* dans le Bulletin des mémoires des catégories *a, b, c, d*, sont entièrement couverts par la trésorerie de la Société.

§ 2. — Les frais des mémoires de la catégorie *e* doivent faire l'objet d'une contribution de crédits extraordinaires. L'importance de cette contribution sera fixée par le Bureau de la Société sur proposition du Comité de Lecture. Il sera tenu compte du nombre de formules mathématiques et du nombre de tableaux qui alourdissent considérablement les frais.

§ 3. — *Tirages à part* :

25 tirages à part simples sont offerts par la Société.

Sont intégralement aux frais de l'auteur sur sa demande : la couverture, les titres, dédicaces et remerciements, et les tirages à part en supplément des 25 offerts.

Les auteurs sont avertis que l'éditeur n'est tenu de ne leur envoyer leurs exemplaires de tirages à part, qu'après règlement de la facture de participation aux frais d'impression.

ARTICLE 6. — Dates de parution.

Les articles de moins de 5 pages sont publiés en priorité, la date de réception au Secrétariat constitue la date de priorité de publication.

ARTICLE 7. — Présentation des mémoires de moins de 15 pages ⁽²⁾.

A. — Texte.

§ 1. — *Rédaction*.

Le texte des manuscrits, rédigé « *ne varietur* », en style clair, ponctué correctement, doit être dactylographié, sans

(1) Le Bureau de la Société insiste fortement pour que les auteurs raccourcissent leur texte : après que la thèse a été soutenue dans les formes habituelles, sur texte dactylographié avec tous les développements que le candidat a cru devoir apporter, l'auteur se nuit à lui-même indubitablement s'il ne se résout pas à supprimer, pour la publication, tous les détails qui ne constituent pas une nouveauté ; il rebute le lecteur et nuit en même temps à la réputation du *Bulletin* ; les lecteurs peuvent à bon droit ne pas goûter la proximité des auteurs.

— D'une décision ministérielle adressée, en 1945, aux Recteurs, on peut extraire le passage suivant : « *Je vous demande de rappeler aux intéressés, qu'une thèse n'est pas l'œuvre d'une vie entière, qu'elle ne doit pas être grossie de toute la documentation qui a servi à l'étayer et que la sobriété et la concision ne nuisent pas à la solidité d'un travail* ».

(2) Voir art. 4, § 3.

surcharges, ni ratures, écrit seulement au recto des feuillets.

Il doit comporter :

- a) l'adresse du Laboratoire où le travail a été effectué ;
- b) un sommaire, d'une dizaine de lignes ;
- c) une bibliographie, sur un feuillet à part, indiquant d'abord le nom de l'auteur classé par ordre alphabétique (souligné deux fois), l'année, puis le titre de l'ouvrage ou du périodique (souligné une fois), le tome et la page ; les abréviations à utiliser sont celles qui figurent dans la liste publiée en 1941, par le Service de Documentation du C.N.R.S., dans son Bulletin Analytique ;
- d) une légende explicite des figures, des tableaux et des planches, sur un feuillet à part ;
- e) le texte des chiffres et de toutes les indications *portées au crayon* sur les figures et les planches, classés par grandeur des caractères sur un autre feuillet ;
- f) l'indication de la place des figures et des tableaux dans le texte ;
- g) le report du nom de l'auteur sur chaque feuillet, près de la pagination ;
- h) l'indication de l'importance des titres :
 - les caractères en italique, soulignés d'un trait : *italique*,
 - les caractères en petites capitales, soulignés de deux traits : PETITES CAPITALES,
 - les caractères en grandes capitales, soulignés de trois traits : GRANDES CAPITALES,
 - les caractères gras, soulignés d'un trait tremblé : gras.
 - l'indication du nombre total d'exemplaires de tirages à part désirés ⁽¹⁾.

§ 2. — *Les rapports bibliographiques* doivent être faits dans le texte en indiquant entre parenthèses le nom de l'auteur et l'année. Le nom des auteurs cités dans les références ne doit pas être précédé de Monsieur ou de M.

§ 3. — *Les renvois* doivent être faits seulement aux pages du texte et non aux chapitres ou aux paragraphes.

§ 4. — *Les tableaux dactylographiés*, dont le nombre doit être aussi réduit que possible, ne doivent pas faire double emploi avec les figures. Ils doivent être titrés et numérotés.

(1) Voir art. 5, § 3.

- § 5. — *Les développements mathématiques* doivent être condensés au maximum.
- § 6. — *Les formules* doivent être écrites très lisiblement, sur du papier quadrillé. La position des chiffres ou lettres en « indice » ou en « exposant » ne doit pas prêter à confusion (ambiguïté). Ces positions sont nettement définies en utilisant le signe conventionnel « supérieur » (en exposant) ou « inférieur » (en indice).
- Exemple : A^3/B_2 pour A^3/B_2 .
- L'expression « exponentielle » sera écrite avec l'abréviation « exp. ».
- § 7. — *La nomenclature chimique* devra être conforme aux décisions adoptées par la Commission et par le Conseil de l'Union Internationale de Chimie à Liège en 1930.
- § 8. — *Les abréviations* à utiliser ont été publiées par l'AFNOR⁽¹⁾.
- § 9. — *Les lettres grecques* doivent être écrites très correctement et explicitées en marge.
- § 10. — *Les noms des minéraux* doivent être écrits sans majuscules.
- § 11. — *Les notations cristallographiques* seules admises sont celle de Haüy-Lévy et de Miller. Elles seront écrites en caractère romain et non en italique. Dans le cas de symboles compliqués, une lettre conventionnelle peut être adoptée.
- § 12. — *Langue :*

Les mémoires des membres étrangers ne peuvent être imprimés que s'ils ont été traduits en français. Le sommaire seul peut éventuellement paraître dans la langue originale.

B. — Figures et photographies.

- § 13. — *Références :* Les figures et photographies doivent être soigneusement référencées au verso (nom de l'auteur, numéro, indication du haut et du bas) et pour les planches, indication de la place de la photographie dans la planche.
- § 14. — *Dessins.*

Les figures au trait doivent être dessinées à l'encre de Chine sur bristol blanc non réglé ou sur calque épais, les lettres

(1) « Principales dispositions concernant les principes d'écriture, les unités de mesure et les symboles de grandeurs » ; réf. : FD-X-N° 02-005 (Association française de normalisation 23, rue Notre-Dame-des-Victoires, Paris 2°.

écrites au crayon ; les traits des figures doivent être assez gros sur l'original pour qu'après réduction leur épaisseur ne soit pas inférieure à 0,2 mm ; le rapport de réduction à utiliser de préférence 500/1000 indique la grandeur définitive de la figure.

Les figures non conformes à ces règles devront être refaites par un dessinateur, aux frais de l'auteur.

§ 15. — *Les photographies* doivent être tirées en noir sur papier non teinté.

§ 16. — *Les planches* doivent être préparées très soigneusement, les dimensions totales maximum étant après réduction : 100×160 mm.

Utiliser, autant que possible, un seul rapport de réduction (500/1000 de préférence).

ARTICLE 8. — Présentation des thèses et des mémoires de plus de 15 pages.

§ 1. — Ces mémoires doivent faire l'objet de plusieurs parties publiées dans plusieurs bulletins successifs.

§ 2. — Chaque partie doit être présentée comme les mémoires de moins de 15 pages (art. 7), en tenant compte des conditions particulières suivantes :

a) le sommaire de chaque partie doit rappeler l'ensemble de l'étude. Par exemple, la fin du sommaire de la première partie doit présenter dans ses grandes lignes, l'étude qui fait l'objet des parties suivantes ; le sommaire de la deuxième partie doit être précédé d'un rappel de l'étude de la première partie,...

b) une bibliographie propre doit suivre chaque partie ;

c) Les *indicatifs* de partie : I, II, ..., doivent être rappelés dans les références des figures, des tableaux, des formules, et de la bibliographie.

Les indicatifs de chapitre doivent partir de 1, pour chaque partie.

Les indicatifs de paragraphe doivent partir de 1, pour chaque chapitre.

§ 3. — Les auteurs doivent donner en même temps que leur manuscrit de thèse le texte de la couverture, la liste du personnel enseignant de la Faculté et le libellé de la deuxième thèse. (Ces renseignements sont fournis par le Secrétariat de la Faculté.)

ARTICLE 9. — Correction des épreuves.

§ 1. — *Texte.*

Les épreuves doivent être corrigées soigneusement en utilisant les *signes conventionnels* ⁽¹⁾ et retournées, dans les huit jours, au Secrétariat (Laboratoire de Minéralogie, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5^e).

Une seule épreuve en placards sera soumise à l'auteur.

Cette épreuve ne devra pas comporter de corrections d'auteur (modifications du texte original) qui seraient comptées aux frais de l'auteur.

§ 2. — *Figures.*

Découper les légendes et les coller au bas de chaque figure ou photographie. Coller chaque figure dans le bon sens, avec sa légende, en marge du texte, à la place prévue.

§ 3. — *Planches.*

Les épreuves des photographies doivent être collées sur une feuille à l'intérieur d'un cadre de 100 × 160 mm, chacune à sa place et dans le bon sens.

(1) Voir ci-dessus, p. 202 et 203.

DATES DE PARUTION
du Bulletin de la Société Française de Minéralogie
et de Cristallographie :

N ^{os} 1-3.....	avril	N ^{os} 7-9.....	octobre
— 4-6.....	juillet	— 10-12.....	janvier

Le secrétaire-gérant : A.-J. ROSE.

ALBERT MICHEL-LÉVY

(1877-1955)

PAR J. WYART,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Sorbonne.

C'est avec une grande tristesse que les membres de notre Société ont accueilli la nouvelle du décès d'Albert Michel-Lévy, survenu le 2 mai 1955, après une longue maladie qui le tenait éloigné du laboratoire et de nos réunions depuis plusieurs années. Il avait présidé la Société française de Minéralogie à deux reprises, en 1936 et 1946; et beaucoup d'entre nous se souviennent de l'autorité, de la cordialité, de la science qu'il apportait dans la présidence de nos séances et de nos discussions. Et ceux qui l'ont mieux connu, ses collègues, ses élèves qui devenaient ses amis, et qui admiraient, en même temps que l'homme de cœur, l'homme d'action et de devoir, sont dans la peine et regrettent le savant passionné de son métier.

Jusqu'à ses derniers instants, il s'est intéressé aux travaux que l'on poursuivait dans un domaine qu'il avait grandement enrichi, celui des synthèses des minéraux; et c'est toujours avec beaucoup de profit que l'on recueillait, au cours de visites dans sa chambre de malade, ses remarques et ses conseils.

A M^{me} Michel-Lévy, à ses filles qui l'ont entouré de leur affection et de leurs soins constants, nous apportons toutes nos condoléances et notre respectueuse sympathie.

Né à Autun, le 3 juillet 1877, Albert Michel-Lévy fit ses études à l'Institut Agronomique et à l'École Forestière de Nancy; et il fut, au début de sa carrière, Garde général des Eaux et Forêts.

Mais, depuis son jeune âge, il avait suivi son père, Auguste Michel-Lévy, dans ses courses géologiques dans des régions très diverses, la Chaîne des Aiguilles Rouges et du Mont Blanc, les environs de Flamanville, en Auvergne. Et il avait ainsi, en profitant de l'enseignement de ce maître illustre, pris le goût de la géologie. Aussi vint-il rapidement au Laboratoire que dirigeait Fouqué, au Collège de France, pour se lancer dans la Recherche. Docteur ès sciences en 1908 avec une thèse portant sur « Les terrains primaire du Morvan et de la Loire », il entra à la Faculté des Sciences de Paris comme maître de conférences de Pétrographie en 1913 et devint professeur titulaire en 1936. Son mauvais état de santé l'obligea à cesser son enseignement en 1946.

Mobilisé en 1914 comme capitaine de chasseurs à pied, Albert Michel-Lévy se distingua par de brillants services militaires ; blessé à deux reprises, il fut fait chevalier de la Légion d'honneur dès 1914 pour faits de guerre ; et il termina la Première Guerre mondiale comme commandant avec de nombreuses décorations françaises et étrangères : croix de guerre, croix de Sainte-Anne de Russie, officier de la Couronne de Roumanie, commandeur de l'Ordre de Léopold II de Belgique, commandeur de l'Ordre de l'Empire Britannique.

Ce grand patriote devait terriblement souffrir moralement et dans sa chair dans la dernière guerre, après la défaite de notre Pays. Quittant Paris devant l'invasion allemande, il demeura dans la zone dite libre en se dissimulant pour ne pas être arrêté. Son fils unique, Roger Michel-Lévy, était fusillé par les Allemands pour faits de résistance. Et quand il revint, la guerre finie, pour reprendre, avec le courage et la sérénité qui le caractérisaient, son enseignement et ses travaux, on sentit l'homme marqué par la maladie et le chagrin.

Les travaux d'Albert Michel-Lévy, qui le firent élire à l'Académie des Sciences le 22 janvier 1945, se répartissent en trois parties : d'abord la géologie et la pétrographie régionales puis la « micropyrotechnie » ; enfin la reproduction artificielle des minéraux et des roches par pneumatolyse.



ALBERT MICHEL-LÉVY

(1877-1955)

I. — *Géologie et pétrographie* : C'est la géologie et la pétrographie des roches éruptives et métamorphiques qui l'ont toujours attiré. Se basant sur les observations minutieuses sur le terrain, rapportant de ses longues courses de nombreux échantillons, il les étudiait ensuite au laboratoire et passait de longues heures sur son microscope polarisant à examiner d'innombrables plaques minces de roches.

Ses premières recherches concernent le Morvan, où il découvre dans des schistes réputés jusqu'alors sans fossiles, une faune à goniatites et à clyménies caractéristiques du Famennien. Du coup il retrace toute l'histoire géologique de cette région, avec les manifestations du volcanisme, et montre, par une étude fine des formations métamorphisées, que les granites du sud du Morvan sont relativement récents et non antécambriens comme on l'admettait jusqu'alors. Les microgranulites ne résultent pas de puissantes coulées, mais ne sont que la voûte des microgranites.

Il étend ses études aux Monts du Forez, du Mâconnais, du Beaujolais, du Lyonnais, en mettant en relief l'effet du métamorphisme par le granite, en particulier sur les tufs rhyolitiques de ces régions. Les premiers effets de ce métamorphisme se traduisent par la naissance de fins cristaux de mica noir, puis une micropegmatite, et le quartz transforme la roche dans un microgranite sans qu'il y ait eu fusion.

En précisant les âges des différents granites de cette région au nord et à l'est du Massif central, il les relie aux événements tectoniques de la Chaîne Hercynienne en même temps qu'à ceux du volcanisme.

C'est avec la même minutie et la même rigueur qu'il s'intéresse aux vieux socles éruptifs des Vosges, de l'Esterel, des Maures, de la Montagne Noire, où il apporte, par ses observations précises sur le terrain et ses études au microscope, une véritable démonstration de leur histoire géologique et pétrographique.

II. — *La micropyrotechnie* : A. Michel-Lévy se servait constamment du microscope polarisant ; aussi n'est-il pas

étonnant qu'il eut l'idée de faire appel à cet instrument pour résoudre les problèmes concernant les explosifs qui inquiétaient fort l'ingénieur général du Service des Poudres, H. Muraour, auquel il était lié par une solide amitié. Et à partir de 1929 tous deux publiaient sur les phénomènes de détonation des travaux remarquables.

Sur des quantités minimales de produit, ils soulignèrent l'influence des impuretés, de la température, sur la détonation des cotons poudres, des poudres de guerre et de divers explosifs. Puis il s'attachèrent à l'étude des phénomènes lumineux intenses qui accompagnent l'explosion et ils purent montrer que les hautes luminosités provenaient de la rencontre d'ondes de choc au sein de certains gaz, tels l'argon. L'analyse spectrale indique, dans ce cas, des températures considérables de l'ordre de $30\,000^{\circ}$, pendant des durées de quelques millièmes de seconde. Pendant les années qui ont précédé la dernière guerre, le laboratoire de Pétrographie et les caves de la Sorbonne retentissaient du bruit des explosions. Celles-ci n'étaient pas sans danger. Je me souviens toujours de cet accident survenu dans les premiers mois de 1940 où A. Michel-Lévy et son fidèle mécanicien Leriche furent blessés, Leriche assez grièvement, puisqu'il a perdu l'usage d'un œil.

Synthèse des minéraux : Il était naturel que le pétrographe et le volcanologue qu'était Michel-Lévy songeât à utiliser les hautes températures et les hautes pressions fournies par l'onde de choc de l'explosion à la synthèse des minéraux et des roches.

Dans ses premiers essais il faisait détoner dans une bombe d'acier des mélanges intimes d'explosifs et de produits minéraux en poudres fines. Il retrouvait, à l'ouverture de l'appareil, une poussière très fine faite de petites sphérules de verre qu'il rapprochait de certaines ponces volcaniques. Les durées étaient trop courtes pour que la matière extrêmement divisée par l'explosion puisse cristalliser au refroidissement. Aussi fut-il conduit à réaliser ses expériences dans les bombes de petit volume (3 à 4 cm³), suffisamment étanches pour conser-

ver la pression des gaz résultant de l'explosion, pendant plusieurs jours, à des températures de recuit de l'ordre de 500° . Les produits solides étaient nettement cristallisés, mais, le plus souvent, en grains si petits que leur identification avec le seul microscope polarisant demeurait le plus souvent incertaine. Comme j'entreprenais moi-même des recherches sur la reproduction hydrothermale des minéraux, dans des autoclaves de gros volumes (500 cm^3), déjà intimement persuadé que c'était la pression d'eau qui intervenait avec le plus d'efficacité, il était naturel que Michel-Lévy et moi-même associâmes nos efforts.

Et ce fut, dès 1938, le début d'une collaboration fructueuse et d'une amitié toute de confiance. Il apportait, dans cette association, son enthousiasme, son expérience de géologue de terrains, son immense connaissance des problèmes pétrographiques; j'intervenais avec les techniques de la cristallographie et de la minéralogie, et plus particulièrement avec les rayons X.

Plutôt que de s'acharner sur un sujet limité, Albert Michel-Lévy avait tendance à s'engager dans des voies de recherches les plus diverses, à lancer des coups de sonde, comme il me disait, de tous côtés. Comme s'il était pressé, comme s'il pressentait les catastrophes, la guerre, le chagrin, la maladie qui allaient l'empêcher de poursuivre ses recherches, de satisfaire sa curiosité toujours en éveil. Et il voulait voir, dans chacun de nos essais, des choses nouvelles. Avec quelle minutie, avec quelle patience, il examinait au microscope, les produits sortis de l'appareil. Celui-ci était particulièrement simple mais ne pouvait servir qu'une seule fois. Car Leriche perçait dans un cylindre d'acier de 150 mm de hauteur, de 80 mm de diamètre, un trou d'environ 15 mm dans lequel on introduisait un tube de cuivre ou d'argent renfermant les produits avec un explosif, l'hexogène, et quelques milligrammes d'un produit qui provoque l'explosion dès que la température atteint 150° . Un joint de cuivre et un boulon vissé assuraient l'étanchéité. Cette bombe était placée dans un four électrique. Il fallait, à la fin de chaque expérience, percer un trou de faible diamètre pour

laisser échapper les gaz et ensuite scier l'appareil devenu inutilisable. On ne pouvait donc multiplier les essais. Les gaz résultant de la détonation étaient formés d'azote, d'oxyde de carbone, de gaz carbonique, d'hydrogène et de 25 % d'eau. Cependant, les résultats du point de vue minéralogique et pétrographique furent plus intéressants dès que l'on introduisit, avec les produits de départ, une certaine quantité d'eau.

Ce n'est pas l'endroit de décrire ici les résultats de ces synthèses minéralogiques puisque aussi bien, la plupart, ont été publiés dans ce Bulletin. Rappelons que l'on a obtenu aisément les différents feldspaths, le quartz, les micas, les pyroxènes, la topaze, la cassitérite, la cryolite, la chiolite, la willémite, divers oxydes.

Le métamorphisme préoccupait particulièrement A. Michel-Lévy. Et de petits cylindres de roches sédimentaires et éruptives, des verres naturels ont été ainsi soumis à l'action des gaz et de l'eau, additionnée ou non d'alcalis. Les plaques minces des roches ainsi traitées ont montré qu'elles étaient entièrement pénétrables aux gaz sous haute pression et qu'elles donnaient naissance à des minéraux de métamorphisme, quartz, feldspaths, micas. Ces expériences apportaient une confirmation aux théories qui attribuent le métamorphisme de contact des roches et le métamorphisme régional à l'action de gaz et de vapeur d'eau agissant à des températures et des pressions élevées, qui sont celles où ont pu se former les granites. Albert Michel-Lévy croyait aussi que les très hautes températures et les très hautes pressions produites dans l'instant très court de l'explosion agissaient considérablement; certaines observations que nous avons faites sur la cristallisation d'obsidiennes semblaient lui donner raison; et il sera sans doute utile de reprendre cette même technique de la micropyrotechnie pour expliquer la genèse de certaines roches éruptives et volcaniques.

Une des joies qui ont éclairé les dernières années de la vie d'Albert Michel-Lévy c'est d'avoir suivi, jour à jour, les expériences qui se poursuivaient au Laboratoire de Minéralogie de

la Sorbonne, avec la participation active de sa fille, Mireille Christophe-Michel-Lévy. Et la thèse que celle-ci a soutenue sur : « La reproduction artificielle de minéraux qui apparaissent dans le métamorphisme de contact du granite » et qui a paru dans notre Bulletin, reflétait bien l'esprit du grand savant que nous regrettons.

CONTRIBUTION A LA MINÉRALOGIE DES ARSÉNIATES, PHOSPHATES ET VANADATES DE CUIVRE

II. — PHOSPHATES ET VANADATES DE CUIVRE

PAR C. GUILLEMIN,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne, Paris.

Sommaire. — Cette partie est consacrée à l'étude des phosphates et vanadates de cuivre ainsi que de leurs combinaisons naturelles avec des cations monovalents ou bivalents.

Dans ce travail, une nouvelle espèce est décrite : la vésigniéite, vanadate basique de cuivre et de baryum.

L'auteur redéfinit les espèces volborthite, tangéite, veszelyite.

Un certain nombre d'espèces étudiées ont pu être obtenues synthétiquement, en particulier, la pseudomalachite, la sampléite, la tsumébite, la volborthite, la tangéite, la vésigniéite, la sengiérinite, la mottramite. La sampléite se transforme en libéthénite par hydrolyse.

Cette étude montre l'existence de séries isomorphes entre la libéthénite et l'olivénite, la tangéite et la conichalcite. Il a été possible d'effectuer la synthèse d'une libéthénite zincifère qui existe à l'état naturel.

Ces résultats ont permis d'établir des hypothèses sur la formation et la filiation des phosphates et vanadates de cuivre.

Enfin au cours de ces recherches, ces minéraux ont pu être reconnus dans de nombreux gîtes où ils n'avaient pas été signalés auparavant.

LES PHOSPHATES DE CUIVRE

Ces minéraux sont moins fréquents que les arséniate; en effet, ceux-ci se forment dans des gîtes oxydés avec des éléments provenant des sulfures et sulfoarséniures hypogènes et les phosphates n'apparaissent que lors d'un transport amenant l'ion phosphorique en contact avec des éléments lourds.

Parmi les phosphates de cuivre, seule la pseudomalachite et la chalcolite ont pu avoir une importance économique.

Le premier phosphate de cuivre décrit fut la chalcopite (Werner, 1789); nous trouvons ensuite presque simultanément la pseudomalachite sous le nom de « phosphorsaures Kupfer » (Karsten, 1801) et la libéthénite appelée par Hauy, cuivre phosphaté.

Ces espèces reçurent un grand nombre de dénominations spécifiques. Nous pouvons en citer 28 s'appliquant à 8 composés; la pseudomalachite ayant le triste privilège d'en avoir 10 à sa disposition.

PHOSPHATES DE CUIVRE.

Libéthénite $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$. (Aphérèse-pseudolibéthénite-chinoite).

Pseudomalachite $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$. (Phosphorocalcite-Ypo-leime-Ehlit-Prasin-Thrombolit-Lunnite-Kupferdiaspore-Dihydrite-Tagilite).

Cornétite $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_3$.

PHOSPHATES DE CUIVRE ET DE CATIONS DIVALENTS.

Sampléite $\text{Na}(\text{Cu}, \text{Ca})_6(\text{PO}_4)_4 \text{Cl} \cdot 4-5 \text{H}_2\text{O}$.

Tsumébite $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)(\text{OH})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (preslite).

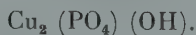
Veszelyite $(\text{Cu}, \text{Zn})_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Arakawaite-kipushite-kamiokalite).

Chalcopite $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8-12 \text{H}_2\text{O}$ (Torbernite-uranite-uranphyllite).

Métachalcopite $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (Métatorbernite).

PHOSPHATES DE CUIVRE

LIBÉTHÉNITE



La libéthénite est une espèce actuellement bien connue; il nous a cependant paru intéressant de préciser ses conditions de formation et de vérifier l'existence d'une libéthénite zincifère, variété qui n'était pas connue dans la nature.

Ce minéral est isomorphe de l'olivénite, *orthorhombique*, son groupe de symétrie serait $2/m\ 2/m\ 2/m$ (Strunz, 1936).

Synthèses.

La libéthénite avait déjà été obtenue par Debray (1861) et par Friedel et Sarasin (1879). Au cours de nos synthèses, nous l'avons observé après attaque du carbonate de cuivre par l'acide phosphorique ou par hydrolyse de la sampléite.

LIBÉTHÉNITE ZINCIFÈRE.

Nous décrirons d'abord les procédés de synthèse, n'ayant que récemment trouvé cette variété à l'état naturel.

La libéthénite zincifère se forme facilement par hydrolyse du précipité obtenu par interaction de ses composants; cependant nos premières expériences nous ayant montré l'apparition concomitante de hopeite ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\ \text{H}_2\text{O}$), il nous a paru utile de définir exactement quelles proportions donnaient une libéthénite zincifère très riche en zinc et exempte de hopeite.

Synthèse.

Dissoudre 15 mM⁽¹⁾ de sulfate de cuivre et 12 mM de sulfate de zinc dans 150 cm³ d'eau, ajouter lentement 325 cm³ d'une solution contenant 5 mM de phosphate disodique et 2 gr d'acétate de sodium (pH : 5,4). Il apparaît un précipité bleu clair volumineux qui après une demi-heure d'ébullition s'hydrolyse en un corps bleu vert plus lourd.

La libéthénite zincifère ainsi préparée ne contient plus de hopeite et est le terme le plus riche en zinc de cette série parallèle (diagr. 2, tabl. II-1).

Un très léger excès de zinc ou un abaissement du pH favorise la formation de hopeite. Un pH supérieur à 7 retarde considérablement l'hydrolyse du produit cuprifère et il n'apparaît pas de la hopeite.

D'autres méthodes nous ont conduit à cette variété de libéthénite.

(1) mM = millimolécule.

a) par attaque de 1 mM de malachite et de 1 mM de smithsonite par 1 mM d'acide phosphorique, à 180°, pendant 24 heures. La libéthénite zincifère forme des cristaux octaédriques bleu clair.

b) par transformation de la hopéite, qui chauffée à 180° pendant 48 heures avec un fort excès de sulfate de cuivre, montre en surface des pseudomorphoses en libéthénite zincifère. La spencérite



conduit aux mêmes résultats.

État naturel de la variété zincifère de libéthénite.

Mennell (1920) décrit succinctement la veszelyite de Broken Hill sous forme de cristaux allongés d'un bleu légèrement verdâtre. Nous en possédons un spécimen (veszelyite, Broken Hill, Rhodésie, n° Ves. 5) et nous avons pu vérifier lors d'un récent séjour au British Museum qu'il était identique aux spécimens originaux. Ce minéral fournit un diagramme de libéthénite zincifère (diagr. 3, tab. II-1).

Propriétés physiques.

La libéthénite zincifère se présente en petits cristaux (1/4 de mm), d'apparence octaédrique pour le produit artificiel.

Éclat vitreux. Pas de clivage. Cassure conchoïdale. Couleur vert de prusse pâle.

Propriétés optiques.

Libéthénite zincifère de Broken Hill : Biaxe négatif avec $2V$ proche de 80°. $n_g = 1,698 \pm 0,001$, $n_m = 1,680 \pm 0,001$.

Libéthénite zincifère artificielle (n° 252) : Biaxe négatif avec $2V$ grand. $n_g = 1,700 \pm 0,001$, $n_m = 1,683 \pm 0,001$.

Densité : Nous trouvons 3,65 pour le minéral de Rhodésie et 3,63 pour le produit artificiel.

Propriétés chimiques.

Nous avons analysé le produit artificiel présentant un maximum de remplacement du cuivre par le zinc.

Le cuivre a été dosé par électrolyse, le zinc sous forme de pyrophosphate; l'arsenic et l'eau sur des prises séparées :

CuO.....	= 34,3	0,431 = 2,08	} 3,93
ZnO.....	= 31,2	0,383 = 1,85	
P ₂ O ₅	= 29,4	0,207 = 1	
H ₂ O.....	= 5,0	0,278 = 1,34	
	<u>99,9</u>		

Nous trouvons un léger excès d'eau ce qui est normal pour un produit obtenu en poudre très fine. La formule correspond bien à celle de la libéthénite avec un rapport Cu/Zn = 1,12. Nous n'avons pu analyser le minéral de Broken Hill, faute de produit.

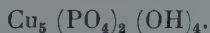
Déshydratation : La courbe de thermobalance fournie par la libéthénite de Libethen, Hongrie, est très semblable à celle donnée par l'olivénite. Le minéral perd son eau à partir de 620° et la déshydratation est terminée à 650°.

Synonymes.

« Pseudolibéthénite », nom donné par Rammelsberg à une variété plus riche en eau de Libethen, Hongrie, et a une substance vert olive provenant de Ehl par Linz.

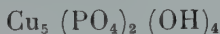
« Chinoite » : récemment Beck et Givens (1953) décrivirent un nouveau minéral de formule Cu₅(PO₄)₂(OH)₄, provenant de Chino Pit Copper Mine, Santa Rita, New Mexico. Nous avons pu montrer (1953) en examinant les propriétés qu'ils attribuaient au minéral qu'il s'agissait en réalité de libéthénite (une étude radiocristallographique effectuée par le Dr. Switzer confirma cette opinion. C. Frondel. Communication personnelle).

PSEUDOMALACHITE



La pseudomalachite est sans doute le plus répandu des phosphates de cuivre. Son aspect amorphe et sa tendance à adsorber plus ou moins d'eau suivant sa texture ont amené les auteurs à lui attribuer divers noms spécifiques.

Berry (1950) pour la dihydrite, lunnite, ehrlite, phosphorocalcite, prasine, tagilite; Frondel (1952) pour la thrombolite montrèrent qu'il s'agissait de pseudomalachite. Cependant les travaux de Berry, essentiellement cristallographiques, laissaient un doute sur la composition; il adoptait la formule



qu'une nouvelle analyse devait nous confirmer.

Données cristallographiques (Berry, 1950).

Monoclinique. 2/m. $a : b : c = 2,962 : 1 : 0,7795$. $\beta = 91^\circ 02'$.
 $a = 17,06$, $b = 5,76$, $c = 4,49$ Å.

Propriétés physiques.

Nous avons étudié un spécimen bien cristallisé sur lequel nous pouvions effectuer toutes les autres déterminations: « Lunnite » n° 2329. Rheinbreitbach. Prusse Rhénane.

Clivage (010) peu distinct. Cassure esquilleuse. Biaxe négatif avec $2V = 46^\circ$. Non pléochroïque. Dispersion forte avec $r < v$.

$$n_g = 1,86 \pm 0,01, \quad n_m = 1,85 \pm 0,01, \quad n_p = 1,80 \pm 0,01.$$

La densité mesurée sur 225 mg du produit pur est de $4,31 \pm 0,02$, qui est très proche de la densité théorique de 4,34. Le spécimen n° 431 de tagilite sur limonite de Nishné Tagilsk nous a donné une densité de $4,26 \pm 0,02$. Son spectre est identique à celui de l'échantillon précédent.

Propriétés chimiques.

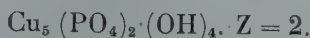
La pseudomalachite de Rheinbreitbach était particulièrement pure. L'analyse fut effectuée sur 395 mg, l'eau étant dosée sur une prise séparée.

1° Composition théorique pour $\text{Cu}_5 (\text{PO}_4)_2 (\text{OH})_4$.

2° Pseudomalachite. Rheinbreitbach, n° 2329. $d = 4,31$.

	1	2	
CuO.....	69,09	68,58	0,863 = 4,96
P ₂ O ₅	24,65	24,72	0,174 = 1
Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ ..	—	tr.	
H ₂ O.....	6,26	6,76	0,375 = 2,16
	100,00	100,06	

Nous avons donc bien comme formule



Déshydratation : La courbe obtenue montre que toute l'eau est sous forme d'hydroxyle dont le départ s'effectue entre 500° et 550°.

Synthèse.

Contrairement à l'érinite qui est son homologue arséniaté, la pseudomalachite s'obtient facilement par synthèse. Elle est stable même après une hydrolyse prolongée à 180°, pour des pH variant entre 3 et 8.

Nous l'avons reproduit en attaquant un fort excès de malachite par de l'acide phosphorique, par exemple 2 mM de malachite attaquées par 1 mM d'acide phosphorique à 180° pendant trois jours.

La pseudomalachite formée contient encore un peu d'anhydride carbonique (ce que l'on observe fréquemment dans les spécimens naturels). Nous avons remarqué que nous obtenions un produit plus pur en ajoutant 5 mM de bicarbonate de sodium.

Il en résulte que l'attaque de la malachite par l'acide phosphorique peut conduire soit à la libéthénite si nous opérons avec des proportions stoechiométriques et en pH acide, soit à la pseudomalachite, avec un fort excès de carbonate de cuivre et en milieu alcalin.

La pseudomalachite artificielle se présente en masses pulvérulentes vert d'eau.

Gisements.

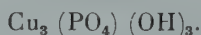
Un spécimen de la collection J. Behier, intitulé libéthénite de *Montebras (Creuse)*, se révèle être de la pseudomalachite,

en masses amorphes, parfois cryptocristallines dans le quartz laiteux.

Signalons la pseudomalachite de *Mindouli, Congo français*, déjà citée par Lacroix (1910). Elle se trouve, rarement, en petits globules cristallins, vert foncé sur un grès ferrugineux.

Lacroix (1910) signalait cette espèce à *La Verrière par les Ardillats, Rhône*, mais il s'agit en réalité d'érintite.

CORNÉTITE



Berry (1950) acheva de définir ce minéral. Tous nos efforts pour reproduire la cornétite s'étant révélés aussi infructueux que pour la clinoclasite, nous n'aurons rien à ajouter à ces études.

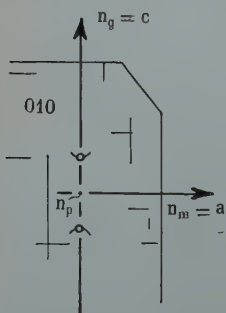
PHOSPHATES DE CUIVRE ET DE CATIONS DIVALENTS

SAMPLÉITE



Ce minéral, homologue phosphaté de la lavendulanite, fut décrit par Hurlbut (1942); il provenait de Chuquicamata (Chili), seul gîte de cette espèce. L'unique exemplaire en notre possession nous fut envoyé par le Pr. C. Frondel (n° 95 023.

Harvard Mineralogical Museum); la sampléite se présente en lamelles bleues, brillantes sur de la monzonite; son spectre est identique à celui donné par Hurlbut et très proche de celui de la lavendulanite.



Données cristallographiques (Hurlbut, 1942).

Orthorhombique holoèdre. $2/m 2/m 2/m$.

$a : b : c = 0,2526 : 1 : 0,2513$. $a = 9,70$,
 $b = 38,40$, $c = 9,65 \text{ \AA}$.

FIG. II-1. — Sampléite.
Propriétés optiques.

Propriétés optiques.

Le comportement de la sampléite lors de sa déshydratation est très semblable à celui de la lavendulanite.

Biaxe négatif. $2V = 22^\circ$. Allongement positif. $n_p = 1,627$, $n_m = 1,677$, $n_g = 1,679$.

Après chauffage à 60° , les indices et l'angle des axes n'ont pas changé, mais après 24 heures à 90° , de nombreuses lamelles sont uniaxes ou présentent un angle très petit $\approx 3^\circ$; le diagramme de poudre ne changeant pas. Après deux jours à 100° , les lamelles sont uniaxes.

Synthèse.

Nous avons effectué la synthèse de la sampléite en opérant comme pour la lavendulanite. Il nous fallait un produit de base, analogue à l'arséniate bicuprique trihydraté ou au biarséniate pentacuprique décahydraté, ce qui nous amena à préparer le phosphate acide de cuivre CuHPO_4 dont l'existence a été confirmée par Guérin et Kozicki (1952). Nous avons obtenu ce produit soit par la méthode de Steinschneider (1890), soit par celle de Debray (1861).

Guérin et Kozicki montrent que le phosphate bicuprique est stable dans des solutions contenant moins de 59,2 % de P_2O_5 (3,6 % de CuO) et plus de 2,15 % de P_2O_5 (0,56 de CuO), mais qu'il peut rester en faux équilibre dans des solutions très diluées en P_2O_5 .

Nous avons effectué l'étude de la déshydratation de ce corps qui perd son eau entre 120 et 500° sans qu'il existe de palier net. Sa formule est $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ce sel nous a permis de préparer un corps très semblable à la sampléite :

Placer en tube scellé à 180° pendant 5 heures, 100 mg de phosphate acide de cuivre avec 2 mM de chlorure de calcium et 4 mM de chlorure de sodium dissous dans 30 cm^3 d'eau.

Le corps formé, d'une couleur bleue identique à celle du phosphate acide et dont le spectre est très proche de celui

fourni par la sampléite, contient Ca, Na et Cl. (diagr. 6 tabl. II-4).

L'analyse conduit aux résultats suivants :

1° Composition théorique pour $\text{Na Ca Cu}_5(\text{PO}_4)_4 \text{Cl} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

2° Sampléite. Chuquicamata. (Gonyer in Hurlbut. 1952).
(Densité reprise par nous, $3,32 \pm 0,02$).

3° Sampléite artificielle n° 300. Prise 165 mg.

Densité = $3,35 \pm 0,02$.

	1	2	3
Na_2O	3,50	3,41	2,9
Cl.....	3,99	4,00	3,3
K_2O	—	1,49	—
CaO.....	6,33	5,83	4,6
MgO	—	0,52	—
CuO.....	44,89	44,12	44,5
P_2O_5	32,03	32,10	35,4
H_2O	10,16	9,74	9,9
	<u>100,90</u>	<u>100,91</u>	<u>100,6</u>
O = Cl	0,90	0,91	0,8
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>99,8</u>

Nous nous apercevons donc que notre minéral de synthèse est encore légèrement acide et qu'il présente un déficit en calcium ; nous sommes cependant très proches du terme sampléite. Il est remarquable que les diagrammes du phosphate acide de cuivre et de la sampléite artificielle soient pratiquement identiques ; nous retrouvons ici comme pour la lavendulanite, des phénomènes d'absorption entre les feuillets structuraux.

Stabilité.

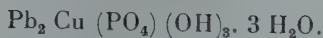
La sampléite et le produit artificiel, traités pendant 3 jours à 180° par 30 cc. d'eau au pH 5,5 se transforment en libéthénite.

Gisement.

Le seul gîte connu est le gisement original de Chuquicamata, Chili ou la sampléite, se trouve sur des roches sériciti-

sées avec atacamite, jarosite et gypse; sur de la monzonite avec des oxydes de manganèse, de l'hématite et de la libéthénite. C'est le minéral le plus récent à l'exception du gypse.

TSUMÉBITE



Cette rare espèce provenant de Tsumeb fut décrite par Busz (1912) et par Rosicky la même année (Preslite); elle fut ensuite étudiée par Laforge (1938).

La tsumébite se présente toujours en cristaux monocliniques maclés. Nos spécimens ne montraient pas d'individus isolés ce qui nous a empêché, vu la petitesse des cristaux, d'en faire une étude radiocristallographique.

Ce minéral accompagné d'azurite, sur de la smithsonite, est apparu en fin de paragenèse. Il représente, avec quelques rares cristaux de pyromorphite, les seuls indices d'ion phosphorique dans ce gîte si riche en minéraux secondaires.

Synthèse.

Nous avons vérifié la stabilité de la tsumébite qui n'est pas modifiée par une hydrolyse même prolongée.

a) à partir du phosphate acide de plomb.

Nous avons préparé le phosphate acide de plomb de la manière suivante :

Dissoudre 10 gr de nitrate de plomb dans 300 cm³ d'eau. Porter à l'ébullition et ajouter goutte à goutte 10 cm³ d'eau d'une solution aqueuse à 22 % d'acide phosphorique (85 %). Il précipite un corps en paillettes analogue à l'acide borique : c'est le phosphate acide de plomb dont le diagramme est très semblable à celui fourni par l'arséniate acide (schulténite). Sa formule est : Pb HPO_4 .

Après 48 heures de chauffage à 180°, 100 mg de ce corps, placé en contact d'une solution (30 cm³) contenant 100 mg de sulfate de cuivre et 50 mg de bicarbonate de sodium, à un pH 8, se transforment partiellement en tsumébite, qui apparaît en petites formations polycristallines, vert émeraude, à la surface des cristaux de phosphate acide.

Séparé par lévigation, ce corps qui contient P_2O_5 , PbO et CuO et dont l'indice de réfraction moyen est de 1,93, fournit le diagramme de la tsumébite (diagr. 7-8, tabl. II-1).

En opérant de la même façon pour les pH compris entre 3 et 6, le phosphate acide de plomb reste inattaqué.

Nos essais à partir de phosphate acide de cuivre traité par un sel de plomb en excès ou à partir de la pyromorphite soumise à l'action d'un sel de cuivre, sont restés sans résultats.

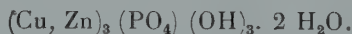
b) à partir des éléments :

Faire réagir à 180° pendant 3 jours, 1 mM de nitrate de plomb, 1 mM de nitrate de cuivre avec 0,5 mM de phosphate disodique dans 30 cm^3 d'eau contenant 200 mg de bicarbonate de sodium.

Il se forme de la cérusite, de la malachite et de petites boules vertes, difficiles à séparer, fournissant le spectre de la tsumébite. En l'absence de bicarbonate de sodium, il n'apparaît que la libéthénite et la cérusite.

Il semble donc que la tsumébite ne puisse se former que dans des solutions nettement alcalines.

VESZÉLYITE



La vezelyite décrite en 1874 par Schrauf fait partie de ces minéraux infortunés sur lesquels pleuvent les noms d'espèces. En effet, en 1921, Wakabayashi et Komada décrivent l'arakawaite, identique à la vezelyite, puis en 1926, Buttgenbach, la kipushite, également identique ; enfin, récemment Sakurai, Nagashima et Sorita (1952) la kamiokalite (l'un des auteurs reconnu d'ailleurs qu'il s'agissait d'une variété de vezelyite riche en zinc).

L'étude la plus complète sur la vezelyite et ses variétés « arakawaite » et « kipushite » fut faite par Zsivny (1931, 1932.) Dans ce travail remarquable de précision, l'auteur fait le point des connaissances sur ce minéral et montre que les autres « soi-disant » espèces, ne sont que des variétés. Enfin récemment Berry (1948) effectua l'étude radiocristallogra-

phique de la vezzelyite du Banat et prouva son identité avec la kipushite.

La vezzelyite est *monoclinique* : $P2_1/a$. $a = 9,84$, $b = 10,17$, $c = 7,48$ Å. $\beta = 103^\circ 25'$. $a : b : c = 0,9675 : 1 : 0,7355$. Densité calculée = 3,42 pour Cu/Zn = 7/5 (Berry. 1948),

Nous avons repris les densités de la vezzelyite de Vasko : $3,43 \pm 0,01$; de la « kipushite » : $3,35 \pm 0,04$; de l'« arakawaite » : $3,35 \pm 0,02$.

Propriétés optiques.

1° *Vezzelyite. Vasko. Banat. N° 553 V.*

Bleu clair en lumière transmise. Pleochroïque, n_g = jaune vert, n_p = bleu clair. Biaxe positif avec $2V = 56^\circ$, $n_g = 1,682 \mp 0,001$, $n_m = 1,647$ (calc.), $n_p = 1,638 \pm 0,001$.

2° « *kipushite* ». *Katanga. N° V 2.*

Mêmes propriétés optiques. $n_g = 1,682$, $n_p = 1,637$.

3° « *Arakawaite* ». *Japon. N° 863 V.*

Mêmes propriétés optiques, $n_g = 1,683$, $n_p = 1,637$.

Propriétés chimiques.

La vezzelyite soumise pendant trois jours à l'action de l'eau à 180° ne se transforme pas. Tous nos essais de synthèse effectués par attaque de smithsonite et de malachite en milieu acide ou alcalin ; par transformation de la hopéite ou de la spencérite, ne nous ont conduit qu'à la libéthémite zincifère.

Schrauf (1879) trouva dans la vezzelyite de Vasko une proportion assez importante (10,41 %) d'anhydride arsénique ; tout en remarquant avec Zsivny, l'incertitude de cette détermination (Schrauf dosait ensemble le phosphore et l'arsenic par la mixture magnésienne puis « essayait d'évaluer approximativement » dans ce mélange le rapport de l'arsenic au phosphore par le phosphomolybdate). Nous avons recherché l'arsenic dans nos spécimens de vezzelyite de Vasko (N° 856 V

— 553 V — 258 V.) Tous nos essais se sont révélés négatifs comme l'avaient été ceux de Zsivny.

Analyse quantitative :

1 Composition théorique pour $(\text{Cu}, \text{Zn})_3 (\text{PO}_4)(\text{OH})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Cu}/\text{Zn} = 3/2$.

2 Veszelyite. N° 553 V. Prise 143 mg. Densité 3,43.

	1	2
CuO.....	38,20	36,5
ZnO.....	26,05	27,2
P ₂ O ₅	18,93	19,3
As ₂ O ₅	—	0
Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ ...	—	0,1
H ₂ O.....	16,82	16,8
	<u>100,00</u>	<u>99,9</u>

Nous avons donc un minéral dont la formule correspond à la formule théorique, mais le rapport $\text{Cu}/\text{Zn} = 1,38$ au lieu de 1,50.

L'examen des divers résultats trouvés pour les vezzelyites d'origine différente montrent que les rapports Cu/Zn peuvent varier entre 1,75 (Arakawa Mine), 1,44-1,38 (Vaskô), 1,27 (Kipushi) et 0,96 (« Kamiokalite »).

L'examen des diagrammes de poudre donnés par les vezzelyites de Vasko et du Japon, en montre pas de différences sensibles de paramètres.

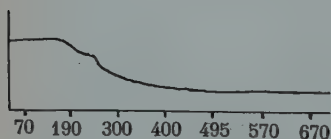
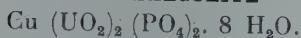


FIG. II-2. — Courbe thermopondérale de la vezzelyite de Vasko. Banat.

Rappelons que la « vezzelyite » de Brohen Hill, Rhodésie, est une libéthénite zincifère.

Déshydratation : Prise 140 mg (N° 553 V. Vaskô), nous trouvons une perte de 16,8 % entre 150 et 450°. Après un premier palier à 250° et un second à 280° correspondant à la perte successive des deux molécules d'eau de cristallisation, l'eau d'hydroxyle disparaît lentement après 280°.

CHALCOLITE**MÉTACHALCOLITE**

La chalcopite fut décrite par Von Born en 1772, ce nom lui fut attribué par Werner (1788) qui en 1793 proposa le terme « torbernite » utilisé aujourd'hui par les auteurs anglo-saxons.

Ces minéraux sont largement répandus et forment de véritables minerais d'uranium.

Ayant pu obtenir des chalcopites très fraîches, nous avons vérifié les paramètres donnés par Goldsztaub (1932). Nos cristaux provenaient du gîte de Gourniaud, Lachaux, Puy-de-Dôme. Récemment sortis de la mine, ils possédaient une couleur vert émeraude et une transparence parfaite.

Goldsztaub propose comme paramètre : $a_0 = 7,05 \text{ kX}$, $c_0 = 20,5 \text{ kX}$. $a_0 : c_0 = 1 : 2,90$. Nos mesures nous ont donné : $a_0 = 7,02_8 \text{ Å}$, $c_0 = 20,77_9 \text{ Å}$. $a_0 : c_0 = 1 : 2,96$. La densité de la même chalcopite est de $3,29 \pm 0,02$.

Uniaxe négatif avec $n^o = 1,592 \pm 0,01$ (bleu gris), $n_e = 1,582 \pm 0,001$ (vert).

La chalcopite pulvérisée traitée pendant 24 heures par l'eau à 180° donne de la métachalcopite (diagr. 6, tabl. II-2). Cette faculté de transformation par l'eau de la chalcopite en métachalcopite explique la fréquence beaucoup plus grande de cette dernière espèce dans les gîtes métallifères.

Synthèse de la métachalcopite.

Nous avons obtenu la métachalcopite en faisant agir 4 heures à 180° , 1 mM de sulfate de cuivre sur 200 mg d'autunite artificielle, préparée par la méthode de Beintema (1938).

Par contre, en opérant par « Salting out », agitation de 100 mg de cette même autunite avec une solution (100 cm^3) 10 % de sulfate de cuivre pendant un mois, nous n'avons

pu former une véritable chalcélite ; une partie du calcium seulement est remplacée par le cuivre (produit avec 1,5 % de CuO , densité = 3,37) ; il est d'ailleurs probable qu'il s'agit d'un remplacement total dans certaines particules d'autunite et non d'un remplacement partiel dans la structure. En effet, nous ne trouvons pas dans la nature une série isomorphe entre l'autunite et la chalcélite, mais seulement une interposition de lamelles d'autunite et de chalcélite (« autunite cuprifère »).

Analyses :

- 1) Composition théorique pour $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.
- 2) Métachalcélite préparée à 180° . $d = 3,76 \pm 0,01$.

	1	2
$\text{CuO} \dots \dots \dots$	8,48	9,5
$\text{UO}_3 \dots \dots \dots$	61,01	60,9
$\text{P}_2\text{O}_5 \dots \dots \dots$	15,14	15,2
$\text{H}_2\text{O} \dots \dots \dots$	15,37	14,5
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,1

FORMATION DES PHOSPHATES DE CUIVRE

Il y a une grande différence entre les modes de formation des minéraux phosphatés et arséniatés ; alors que l'ion arsénique est « indigène » dans un gîte secondaire, l'ion phosphorique résulte d'un transport ou d'un enrichissement par les eaux superficielles.

Le phosphore trouve son origine dans les roches ignées d'où il provient en presque totalité (95 % au moins) de l'apatite. Les phénomènes d'altération jouant sur les roches vont provoquer une dissolution plus ou moins complète de celles-ci, le phosphore passant dans les eaux superficielles sous forme de phosphates alcalins, de phosphate de calcium dissous ou colloïdal. La dissolution de l'apatite sera plus forte en présence d'eaux chargées en anhydride carbonique ou en matière minérales.

L'apparition des phosphates de cuivre dans un gîte sera donc fonction d'une part des conditions générales d'oxydation des minerais primaires et d'autre part, de l'apport d'eaux superficielles dont la teneur en phosphore sera conditionnée par la teneur en apatite des roches encaissantes. L'existence nécessaire de ces diverses conditions explique la rareté des gîtes d'oxydation riches en phosphates par rapport à ceux contenant des arséniate.

Les sédiments provenant de phénomènes d'oxydation (« Chapeaux de fer » des gîtes cuprifères) peuvent accumuler de forts pourcentages d'ion phosphorique.

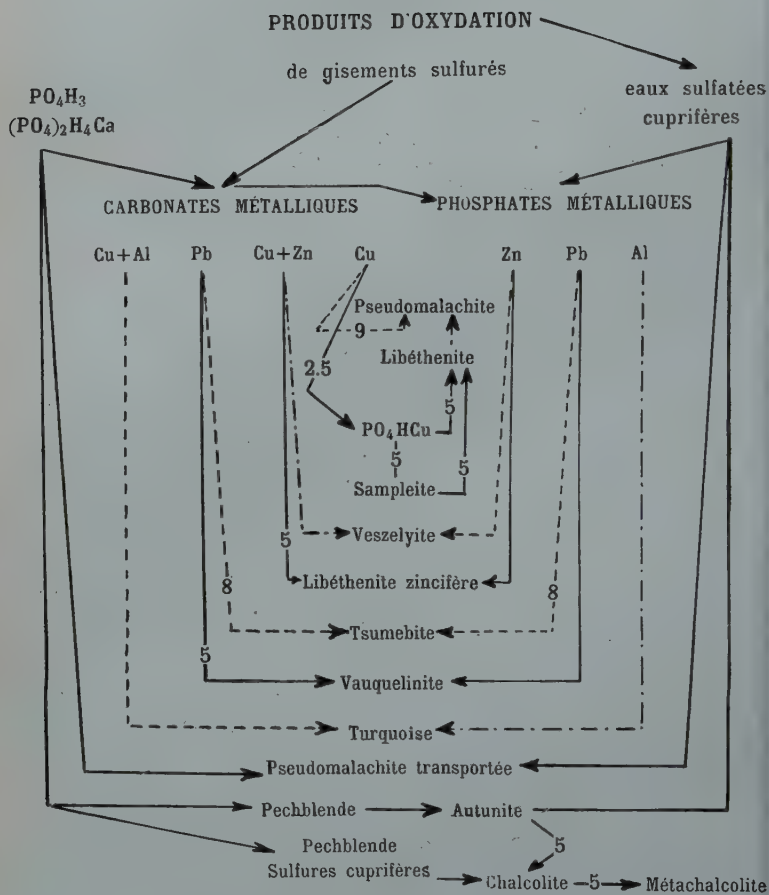
Prenons comme exemple le gîte de Mednoroudiansk, Nijni-Taguïlsk d'où furent extraites les célèbres malachites sibériennes, une des rares localités où un phosphate de cuivre, la pseudomalachite, fut considéré comme un minerai.

Dans ce gisement, le cuivre provient de syénites encaissantes et le phosphore, de magnétites contenant jusqu'à 2 % d'apatite; il existe aussi des terrains calcaires qui, donnant des eaux carbonatées, favorisent la dissolution de l'apatite et la formation de pseudomalachite.

Le phosphate de cuivre s'est formé aux dépens de la malachite et a été souvent repris par la silice en donnant des silicates de cuivre du type « chrysocolle. »

Récemment Chukrov (1950) décrivant les pseudomalachites des steppes du Kazakstan démontra que le phosphore provenait des sables entourant les gîtes oxydés (0,08 à 0,12 % d'anhydride phosphorique).

Nous allons, comme pour les arséniate, résumer en un tableau les modes de formation et les relations mutuelles existant entre les différents phosphates de cuivre (voir tableau suivante).



LES VANADATES DE CUIVRE

De nombreux vanadates contenant du cuivre ont été décrits nous relevons 15 noms d'espèces dans la littérature, mais, fort heureusement, certaines se sont révélées identiques.

Au début de notre étude, nous avons donc à considérer les espèces ou variétés suivantes : (nous citons les compositions qui étaient généralement admises).

Volborthite (knauffite, α et β uzbeckite, « siberian volborthite »
 $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Calciovolborthite (Tangéite) $\text{CuCa}(\text{VO}_4)(\text{OH})$.

Turanite $\text{Cu}_5(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_4$.

Sengiérite $\text{Cu}(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)(\text{OH}) \cdot 4\text{-}5 \text{H}_2\text{O}$.

Mottramite (Chileite, Cuprovanadinite, Psittacinite, Vesbine, Cuprodescloizite) $(\text{Cu}, \text{Zn})\text{Pb}(\text{VO}_4)(\text{OH})$.

Ces espèces sont relativement rares, à l'exception de la mottramite qui fut exploitée comme minéral de vanadium.

Nous avons examiné le plus grand nombre possible de ces minéraux afin de les redéfinir. C'est alors que nous avons eu confirmation de l'opinion de C. Frondel (1952) concernant les dénominations arbitraires données aux spécimens de vanadates de cuivre existant dans les collections. Certains échantillons classés comme appartenant à une espèce définie, se révélaient différents étant parfois même des mélanges de plusieurs vanadates de cuivre ; ce fait était surtout remarquable pour la volborthite et la calciovolborthite. Ceci nous a conduit à examiner chaque spécimen et ce n'est qu'après un premier classement que nous avons pu effectuer une étude complète de chaque espèce, en précisant sa composition et en réalisant des synthèses, qui nous ont permis d'émettre une hypothèse sur la genèse de ces minéraux.

Cette étude des vanadates de cuivre sera divisée en trois parties :

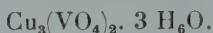
A : *vanadates de cuivre* : volborthite-turanite.

B : *vanadates combinés au cuivre et à un métal alcalino-terreux* tangéite-vésigniéite.

C : *vanadate de cuivre et d'uranium* : sengiérite, *vanadate de cuivre et de plomb* : mottramite.

A : VANADATES DE CUIVRE

VOLBORTHITE



Une indétermination existant sur le minéral décrit par Hess (1838), nous nommerons *volborthite* le *vanadate de cuivre hydraté* ; identique à la *volborthite*, nous trouverons la *knaufite* de Planer (1849), la *volborthite* de Genth (1877), l'*uzbeckite* de Fersman (1925) et de Kurbatov (1926) et la *vesbine* de Scacchi (1879).

Matériel.

Nous ne citerons que des spécimens étudiés dont l'origine est certaine et fournissant le même diagramme de poudre (diagr. 1, tabl. II-3).

1° *Volborthite*, n° E. M. I. Ekaterinenburg. Russie (E. N. S. M. P.) (1).

2° *Volborthite*, n° 342 V. Jugowsko Werk. Oural (L. M. S. P.).

3° *Volborthite*, n° 4 Cougar Mine. Colorado (L. M. S. P.).

4° *Volborthite*, n° 9278 N'Tendu. Congo Belge (minéral décrit par M. Buttgenbach dans son traité « Minéraux du Congo Belge » et communiqué par M. Melon).

5° *Volborthite*, n° 2872 Mavoio. Angola (minéral communiqué par M. Cahen. Musée du Congo Belge. Tervuren).

6° « *Uzbekite* », n° 92 et 119 U. Ferghana. Turkestan (L. M. S. P.).

7° « *Calciovolborthite* », 5417 C. Telluride Co. Colorado (L. M. S. P.).

8° « *Calciovolborthite* », M 8785 Paradox Valley. Colorado (E. N. S. M. P.).

(1) E. N. S. M. P. : Collection de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris. L. M. S. P. : Collection du Laboratoire de Minéralogie. Sorbonne. Paris..

- 9° Volborthite, n° 24, Camp Boulheau, Maroc (Spécimen communiqué par M. l'abbé Gaudefroy et provenant du service géologique du Maroc).
 10° Volborthite M 8137 Richardson. Utah (E.N.S.M.P.).

Les spécimens 9 et 10 sont des mélanges qui seront étudiés en détail.

Enfin, nous avons examiné de nombreux échantillons de « vesbine », un certain nombre ne contenaient pas de vanadium et étaient formés par des silicates de cuivre (spécimens 833 V et 548 V).

11° « Vesbine », n° 362 V. Vésuve. Lave de 1631 (L.M.S.P.).

12° « Mottramite » M 122. Vésuve. Lave de 1631 (L.M.S.P.).

13° « Vesbine », n° 463 V et 65 V. Vésuve. Lave de 1631 (L.M.S.P.).

Faciès. Propriétés physiques.

La volborthite se présente en petites lamelles mal cristallisées d'apparence hexagonale, parfois en croûtes lamellaires d'épaisseur variable (5 mm pour le spécimen n° 9), en rosettes.

Le minéral est probablement *monoclinique*; il présente un clivage parfait suivant (001) et un second clivage perpendiculaire au premier (010). Cassure conchoïdale. Très fragile. Dureté comprise entre 3 et 4.

La densité varie peu avec les origines, elle est de $3,42 \pm 0,02$.

Propriétés optiques

(déterminées sur les spécimens n°s 4-5-6).

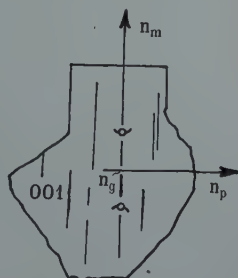


FIG. II-3. — Volborthite. Propriétés optiques.

Couleur vert bouteille à vert jaune; le plus souvent vert olive. Éclat vitreux vif. Translucide. Jaune vert en lumière transmise. Extinction droite par rapport au clivage (010). Allongement positif. $2V$ très proche de 90° . Biaxe positif à biaxe négatif.

Dispersion forte, $e > r$.

Les cristaux, non pléochroïques, sont maclés (fig. II-3).

Les indices de réfraction sont les suivants :

$$n_g : 2,06 \pm 0,01, \quad n_m : 2,02 \pm 0,01, \quad n_p : 2,01 \pm 0,01.$$

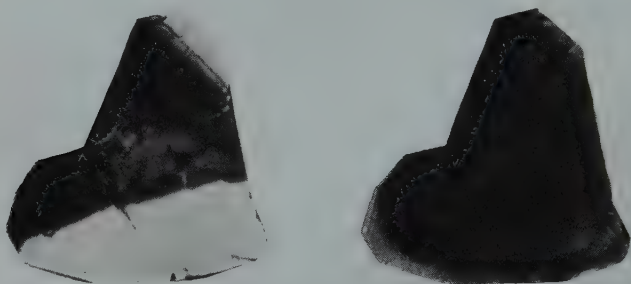


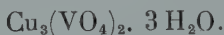
FIG. II-4. — Lamielle de volborthite maclée, en lumière naturelle et polarisée.

Propriétés chimiques.

L'analyse microchimique montre essentiellement V, Cu et H_2O . L'uzbeckite présente aussi des traces de Ni, Al, Ca.

Une analyse spectrographique effectuée sur le spécimen n° 6 montre des traces non dosables de Na, Ca, Ba, Sr, Fe, Mn, Ni, Si, As, Pb, Sb.

Nous avons analysé concurremment une partie triée du spécimen n° 4 et le produit de synthèse. Les résultats parfaitement concordants conduisent à la formule :



1° Analyse volborthite n° 2872. Mavoño. Angola.

Nous avons employé la méthode suivante :

Dissoudre le minéral dans l'acide nitrique dilué. Filtrer et peser l'insoluble. Doser le baryum par l'acide sulfurique. Ajouter de l'acide tartrique, saturer la solution tartrique par de l'acide sulfureux, en éliminer l'excès, saturer par l'hydrogène sulfuré, filtrer, doser le cuivre par électrolyse.

Passer en milieu ammoniacal. Saturer à nouveau par l'hydrogène sulfuré, doser le fer sous forme de sesquioxyde.

Doser le vanadium dans la solution par le cupferron après acidification par l'acide sulfurique.

Le dosage de l'eau est effectué par la méthode de Penfield sur une prise séparée.

Résultats :

BaO	0,2
Fe ₂ O ₃	0,5
CuO	48,9
V ₂ O ₅	38,2
H ₂ O+	11,4
	<hr/> 99,2

2° Analyse de la volborthite artificielle (synthèse 13 A).

Après avoir dosé l'eau par perte au feu (600° pendant trois heures), doser le cuivre par électrolyse et le vanadium sous forme d'anhydride vanadique après évaporation du filtrat.

Résultats		Composition théorique	
CuO	49,90	CuO	50,29
V ₂ O ₅	38,75	V ₂ O ₅	38,32
H ₂ O	11,49	H ₂ O	11,39
	<hr/> 100,14		<hr/> 100,00

3° Déshydratation de la volborthite.

Ces recherches effectuées sur la volborthite n° 4 et sur le produit de synthèse nous ont fourni des courbes presque identiques montrant la disparition complète de l'eau à 400°.

Il apparaît une amorce de palier à 280° (ce phénomène est d'ailleurs plus accentué pour la volborthite naturelle en lamelles que pour le produit artificiel en poudre monocristalline), ce palier semble montrer deux départs d'eau successifs.

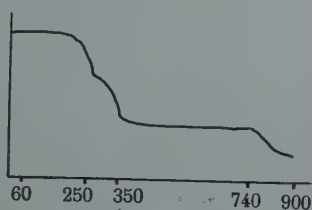


FIG. II-5. — Courbe thermopondérale de la volborthite, n° 2874 de Mavoio, Angola.

Synthèses.

Il nous est apparu rapidement que la volborthite était le vanadate de cuivre du commerce. Nous avons réalisé sa syn-

thèse en suivant des méthodes variées et avons cherché entre quelles limites de pH ce produit pouvait être obtenu.

1) à partir de l'orthovanadate de sodium VO_4Na_3 .

Verser lentement et en agitant une solution contenant 2 mM d'orthovanadate de sodium dans une solution contenant un excès de sulfate de cuivre, il apparaît immédiatement un précipité colloïdal vert olive qui, porté à l'ébullition, ne se transforme pas, le pH étant de 9,5; la composition de ce précipité est $(VO_4)_2 Cu_3 \cdot 2Cu(OH)_2 \cdot H_2O$ (d. 4, t. II-3).

Si nous diminuons le pH par addition de quelques gouttes d'acide sulfurique, nous remarquons qu'à pH 6, l'ébullition provoque un changement de texture du précipité jaune verdâtre, qui se sédimente rapidement. Il donne un spectre identique à celui de la volborthite et est stable jusqu'au pH 3 où il se redissout.

La volborthite peut donc se former dans une zone de pH comprise entre 3 et 6.

La synthèse s'effectue de même avec le métavanadate d'ammonium ou de sodium. Avec ce dernier, à pH 3,5, la volborthite précipite à l'ébullition; le liquide vert surnageant, décanté, amené au pH 9 par l'ammoniaque nous donne le sel basique $(VO_4)_2 Cu_3 \cdot 2Cu(OH)_2 \cdot H_2O$ déjà obtenu dans la réaction précédente.

2) par action de l'acide vanadique sur du cuivre métallique.

Nous avons mis dans un tube un excès de cuivre en présence d'acide vanadique en solution diluée; le tube scellé a été porté à 180° pendant trois jours, il se forme de la cuprite mélangée à de la volborthite en petits grains vert foncé.

3) par action de l'acide vanadique sur un sel de cuivre.

En portant à l'ébullition pendant six heures au réfrigérant à reflux une solution contenant 200 mg par litre d'anhydride vanadique et 840 mg de sulfate de cuivre, il se forme un précipité vert, identique à la volborthite.

De même une solution de l'acide vanadique, agissant à l'ébullition en tube scellé sur de l'azurite finement broyée, conduit à la formation de volborthite; la transformation est plus complète après attaque sous pression.

4) *par action d'un sel de cuivre sur un métavanadate basique de baryum.*

Nous avons préparé un métavanadate basique de baryum en opérant de la manière suivante :

Mélanger en agitant une solution contenant 2 mM d'orthovanadate de sodium avec une solution contenant 3 mM de chlorure de baryum ; pH de la solution étant de 9,5 il précipite immédiatement un corps gélatineux, blanc ; laisser 24 heures au bain-marie. Laver et sécher à l'air.

Ce sel (diagr. 4, tabl. II-4) a la composition suivante : $(VO_4)_8 Ba_4 \cdot 7 Ba(OH)_2$. Il perd son eau à partir de 680° . Carrière et Guiter (1937) ont signalé l'existence de composés analogues au cours de la précipitation d'un sel de baryum par de l'orthovanadate de sodium.

L'action en tube scellé à 170° pendant deux jours, d'un très fort excès (10/1) de nitrate de cuivre en solution aqueuse sur ce sel provoque sa transformation en un produit vert jaunâtre qui est un mélange de vésignéite et de volborthite.

Stabilité de la volborthite.

Ce minéral peut se transformer plus ou moins facilement en donnant les autres vanadates de cuivre. Nous verrons en effet que la volborthite donne la vésignéite en présence de baryum, la sengiérte en présence d'uranium, la calciovolborthite si elle est traitée par une solution riche en calcium, enfin la mottramite par action d'un sel de plomb.

Gisements.

Les déterminations effectuées sur nos spécimens de volborthite nous font considérer avec suspicion les différentes localités, cités ordinairement pour ce minéral.

La présence de volborthite est certaine dans les gîtes suivants :

Sysersk, Oural. — Mine Jougowsko Werk, Woskressensk. Perm. U. R. S. S. — Ferghana, Uzbekistan.

En Afrique, en plus des gîtes de *N'Tendu* et de *Luiswichi*, *Congo belge* ; de *Mavoïo*, *Angola* ; nous citerons les nouveaux gisements de la *région de Marchand. au Maroc.*

Aux États-Unis, nous trouvons les gîtes de *Couguar Mine*, *Slick Rock District*, *San Miguel Co*; *Paradox District*, *Montrose Co-Colorado*; *Richardson Basin*, *Grand Co, Utah*.

Remarque.

LE PROBLÈME DE LA VESBINE ET DES SPÉCIMENS 9 ET 10.

La « vesbine » mérite d'être décrite plus spécialement car elle présente un mode de formation volcanique intéressant; on l'a trouvée sur la lave de l'éruption de 1631 du Vésuve. Bien que Zambonini et Carrobi (1927) la considère comme une mottramite hydratée, nous n'avons pu mettre en évidence le plomb sur aucun des spécimens examinés; et parmi eux, ceux qui contiennent du vanadium se révèlent être de la volborthite, fréquemment mélangée d'ailleurs avec une silice amorphe. La « vesbine » se présente en petites formations mamelonnées vert jaunâtre, dans lesquelles l'analyse qualitative révèle une forte proportion de silice; les diagrammes de Debye-Scherrer, diffus, montrent cependant les principales raies de la volborthite (diagr. 2, tabl. II-3).

Il est probable que la volborthite du Vésuve provient de l'action de solutions hydrothermales contenant du sulfate de cuivre sur des laves riches en acide vanadique hydraté.

Les spécimens 9 et 10 nous donnaient des spectres semblables, mais plus riches en raies que ceux de la volborthite, c'est pourquoi nous les avons étudiés spécialement :

L'échantillon n° 9 est formé par une croûte épaisse de 4 à 5 mm, lamellaire, vert foncé, d'aspect homogène. Densité $3,50 \pm 0,05$. L'analyse montre la présence de baryum dosable. Les résultats de l'analyse quantitative sont les suivants :

BaO	1,3
Fe ₂ O ₃	0,1
V ₂ O ₅	38,5
CuO	49,2
H ₂ O+	10,2
	<hr/> 99,3

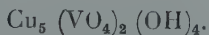
Nous pouvions donc penser à une variété barifère de volborthite mais l'étude optique révéla qu'il s'agissait en réalité d'un mélange, de même l'examen des diagrammes de poudre montra la présence des raies faibles de la vésignéite, enfin des diagrammes effectués sur diverses parties du spécimen montrant de fortes différences d'intensité des raies supplémentaires.

Il s'agit donc d'un mélange de lamelles de vésignéite avec des lamelles de volborthite ; celle-ci étant nettement prédominante. Le mélange est pratiquement indécélable à l'examen direct.

Spécimen n° 10.

Cet échantillon vient de l'Utah ; sur une gangue gréseuse, nous trouvons deux sortes de vanadates de cuivre ; d'une part, des lamelles minces, très brillantes, cassantes, d'un produit qui, comme le spécimen précédent, est un mélange de volborthite et de vésignéite ; d'autre part, de petits groupes lamellaires vert jaune, mats, qui représentent une pseudomorphose partielle de vésignéite en tangéite.

TURANITE



Cette espèce fut décrite par Nénadkewic en 1909 ; elle se trouvait avec d'autres minéraux de vanadium et d'uranium dans les cavités d'un calcaire cristallin de Tyuya Muyun, Ferghana, Turkestan.

Le seul spécimen de turanite en notre possession (n° 961 T, Ferghana, provenant du Mining and Metallurgical Laboratory, Institute of Economical Mineralogy, Léninegrad) s'est révélé être de la tangéite ; il en est de même du spécimen de turanite (n° 87.392) provenant de la collection de Harvard, dont le diagramme de poudre nous fut aimablement communiqué par le professeur C. Frondel.

Au cours de nos synthèses des vanadates de cuivre, nous

n'avons jamais pu effectuer l'hydrolyse de la volborthite, en opérant à des pH variés; nous pensions, en effet, que la turanite pouvait être l'équivalent vanadié de l'olivénite, bien que, dans ce cas, les propriétés citées par Betankin s'appliquent difficilement; en particulier, la densité de 3,53 est trop élevée.

Nous n'avons pu obtenir un fragment du spécimen original. Nous ne pouvons alors que souligner l'identité de nombreux spécimens de turanite avec la tangéite.

B. VANADATES COMBINÉS AU CUIVRE ET A UN MÉTAL ALCALINO-TERREUX

TANGÉITE



Dès le début de ce chapitre, il nous faut résoudre un point d'histoire minéralogique. De nombreux spécimens de ce vanadate de cuivre et de calcium sont, en effet, appelés « calciovolborthite » d'après le nom de kalkvolborthite donné par Rammelsberg (1860) à un produit de Friedrichsrode, Thuringe, décrit par Credner. D'Achiardi (1883) le nomme calciovolborthite; or, nous montrerons que le minéral étudié par Credner est en réalité un vanadate de cuivre et de baryum : la vésigniéite.

En 1913, Hillebrand et Merwin décrivent deux variétés, l'une barifère, l'autre arsénicale de « calciovolborthite » provenant de Richardson, Utah. Les auteurs s'élèvent à la fin de leur étude contre la dénomination donnée par Rammelsberg au minéral de Credner « It is very unfortunate that a name so inappropriate and misleading should have been given »; encore ne savaient-il pas qu'il s'agissait d'une « calciovolborthite » sans calcium.

Tous ces faits nous ont conduit à choisir le nom de **tangéite**, employé par Nenadkewic et Volkov (1926) pour le vanadate de cuivre et de calcium venant de Tyuya Muyun.

Matériel.

Spécimens étudiés donnant le diagramme de poudre de la tangéite (d. 5 t. II-3) :

- N° 1 : « Volborthite », n° 740 V. Ferghana, Turkestan (L. M. S. P.).
 N° 2 : « Volborthite », n° 3. Ferghana, Turkestan (L. M. S. P.).
 N° 3 : « Volborthite », n° 435 V. Ferghana. Radium District, Turkestan (L. M. S. P.).
 a) très petits cristaux vert brun, b) cristaux vert olive, c) cristaux trapus vert noir.
 N° 4 : « Turanite et volborthite », n° 961 T. Ferghana, Turkestan (L. M. S. P.).
 a) minéral lamellaire vert, b) minéral en cristaux aciculaires vert olive.
 N° 5 : « Volborthite », n° 1978 V. Ferghana (L. M. S. P.).
 N° 6 : « Volborthite » et tyuyamunite, n° 561 V. Ferghana, Turkestan (L. M. S. P.).
 N° 7 : Rappelons que le spécimen n° 10 de volborthite, provenant de Richardson, Utah, montrait de petits groupes de cristaux lamellaires, formés par un mélange de tangéite avec un peu de vésigniéite ; ce minéral est certainement celui que Hillebrand et Merwin (1913) considéraient comme une variété barifère de « calciovolborthite ».

Faciès. Propriétés physiques.

Le minéral se présente en cristaux aciculaires, ne dépassant pas 0,5 mm de longueur, qui, souvent, forment un véritable feutrage, donnant l'aspect d'une masse dense, plus ou moins fibreuse. Des assemblages pseudo-hexagonaux peuvent résulter d'une pseudomorphose de cristaux de volborthite en tangéite.

La couleur varie du gris verdâtre avec des teintes olives, jusqu'au vert noir foncé. La poussière est grise avec une nuance verte. Le minéral est translucide dans ses variétés peu colorées.

Nous avons tenté d'obtenir les paramètres cristallins, mais nos clichés étaient médiocres les cristaux étant formés par des agrégats plus ou moins parallèles

$$c = 5,90 \pm 0,05 \text{ \AA.}$$

Nous avons calculé les autres paramètres en indexant le diagramme de poudre de la tangéite avec celui de la conichalcite (Berry, 1951); en effet, ces deux minéraux forment une série isomorphe, certains termes de passage existant à l'état naturel, par exemple : la conichalcite de Higgins Mine, Bisbee, Arizona qui contient 2,05 % de V_2O_5 et la variété arsénifère de tangéite de Richardson, Utah, décrite par Hillebrand et Merwin (1913), variété contenant 16 % de V_2O_5 et 17,2 % d' As_2O_5 . (Ce serait plutôt une variété vanadifère de conichalcite).

Tangéite : orthorhombique.

Sphénoidal. $P_{2_1} P_{2_1} P_{2_1}$.

$a = 7,44$, $b = 9,24$, $c = 5,90 \text{ \AA}$.

Densité mesurée : $3,75 \pm 0,03$.

Densité calculée : 3,82 avec $Z = 4$.

Dureté entre 3 et 4.

Propriétés optiques.

Extinction droite. Non pléochroïque. Allongement de signe positif. Clivages nets suivant (010) et (001). Biaxe positif avec $2V = 83^\circ$ (Na).

Les indices de réfraction sont les suivants :

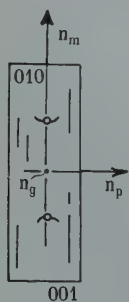
$$n_p = 2,01, n_m = 2,05, n_g = 2,09.$$

Propriétés chimiques.

L'analyse qualitative a été effectuée sur différents spécimens provenant de Ferghana ; elle montre les éléments suivants : Cu, Ca, Fe, Ba, V, des traces de Ni. L'uranium en est totalement absent.

Analyse quantitative sur 640 mg de tangéite (n° 3, partie c).

FIG II-6. — Tangéite. Propriétés optiques.



Méthode : Après dissolution du minéral dans l'acide chlorhydrique dilué, précipiter le baryum par quelques gouttes d'acide sulfurique. Ajouter de l'acide tartrique. Saturer par l'hydrogène sulfuré après réduction.

tion par l'anhydride sulfureux. Recueillir le précipité de sulfure de cuivre et doser ensuite le cuivre par électrolyse. Traiter le filtrat par l'hydrogène sulfuré après être passé en milieu ammoniacal. Recueillir le précipité de sulfure de fer et doser le fer en sesquioxides. Passer en milieu acétique. Précipiter le vanadium par le tanin et le peser en anhydride vanadique. Détruire les matières organiques dans le filtrat et doser le calcium par l'oxalate d'ammonium.

L'eau est déterminée sur une prise séparée par la méthode de Penfield.

Après déduction de 2,3 % d'insoluble (quartz), les résultats sont les suivants :

CuO	32,1
CaO	24,3
BaO	0,3
Fe ₂ O ₃	1,1
As ₂ O ₅	0
V ₂ O ₅	37,8
H ₂ O + ..	3,9
	<hr/> 99,5

La formule théorique de la tangéite, CuCa (VO₄) (OH), conduit à la composition suivante : CuO = 33,8, CaO = 23,8. V₂O₅ = 38,6, H₂O = 3,8 %.

Nous n'avons pu séparer suffisamment de produit de synthèse pur, pour en effectuer une analyse.

Déshydratation : Effectuée sur 450 mg provenant de l'échantillon n° 1 ; cette opération nous montre le départ de 3,95 % d'eau entre 450 et 680°.

Synthèses de la tangéite.

Il est difficile de reproduire artificiellement ce minéral. Nos premiers essais conduits en chauffant à 180° le précipité obtenu par mélange d'une solution aqueuse contenant 3 mM de nitrate de cuivre et un fort excès de chlorure de calcium avec une solution de vanadate de sodium (2 mM), à pH 5,5, nous donnent un produit jaune vert, dont le spectre de poudre montre surtout les raies de la volborthite avec quelques raies de la

tangéite. Un chauffage prolongé augmente la quantité de tangéite formée.

La volborthite artificielle, placée pendant trois jours à 180° avec 30 cm³ d'une solution aqueuse de 2 gr. de chlorure de calcium, se recouvre d'une croûte vert noir finement cristalline.

Cette partie, triée, fournit le diagramme de la tangéite et ses cristaux examinés au microscope possèdent les caractéristiques optiques de ce minéral. Contenant Cu, Ca, V₂O₅, elle a une densité de 3,80.

Gisements.

Ce minéral semble être beaucoup plus rare que la volborthite ; le seul gîte important est celui de Tyuya Muyun, dans le district de Ferghana, Turkestan. La tangéite s'y trouve avec la tyuyamunitite dans un calcaire cristallin à gros éléments ; elle s'est formée avant la tyuyamunitite qui précède elle-même la barytine.

Nous pouvons de plus citer le gîte de Richardson, dans le canyon de la « Grand River », Utah, où la tangéite existe étroitement mélangée à la vésigniéite.

VÉSIGNIÉITE



Nous dédions ce minéral à la mémoire du colonel Vésignié, en témoignage posthume d'amitié et de reconnaissance pour tout ce qu'il nous a appris et permis d'étudier grâce à la splendide collection minéralogique réunie par ses soins.

La vésigniéite a une histoire curieuse ; ce minéral est en effet présent de longue date dans de nombreuses collections.

En 1848, Credner décrit un minéral provenant de Thuringe, qu'il considère comme un vanadate hydraté de cuivre et de calcium ; ce minéral appelé kalkvolborthite par Rammelsberg, fut dénommé calciovoborthite par d'Achiardi (1883) ; c'est donc sous ce nom qu'il figurait dans les collections à côté de la crednerite, manganate de cuivre du même gisement.

Strunz (1939) obtient un diagramme de rayons X de la « volborthite » de Friedrichsrode identique à celui fourni par la tangéite.

Frondel (1948), effectuant un spectre de poudre du minéral de Friedrichsrode, le trouve différent de celui obtenu par Strunz ⁽¹⁾.

Dès le début de nos recherches, nous nous sommes aperçus que le minéral en grains et en lamelles verdâtres du gîte de Thuringe, était un vanadate de cuivre et de baryum. Son diagramme différent de ceux fournis par les autres vanadates de cuivre, nous confirma dans l'idée qu'il s'agissait d'une nouvelle espèce (Guillemin, 1955) que nous avons nommée vésigniéite. Son diagramme de Debye-Scherrer est identique à celui obtenu par Frondel.

Nous avons examiné le plus grand nombre possible d'échantillons provenant de Friedrichsrode ainsi que des spécimens de « volborthite » de l'Oural, tous se sont montrés être de la vésigniéite.

Matériel.

- ¹ « Calciovolborthite » n° 827 C. Friedrichsrode. Thuringe. (L. M. S. P.).
 - ² « Volborthite calcifère ». Friedrichsrode. (L. M. S. P.) (Collection Adam).
 - ³ « Volborthite » de Gottlob, près Friedrichsrode. Thüringer Vald. (Spécimen obligeamment procuré par le Professeur Dr von Philipshorn).
 - ⁴ « Volborthite-knauffite » n° 284. Perm. Oural. (L. M. S. P.).
 - ⁵ « Volborthite » n° 1. Perm. Oural. (L. M. S. P.).
 - ⁶ « Volborthite » n° 154 V. Woskressenskoï Perm. Oural. (L. M. S. P.).
 - ⁷ « Kolovratit » n° 7 Agalik. Uzbekistan. U. R. S. S. (L. M. S. P.).
- Ce fragment de spécimen d'origine certaine, ne contient que de faibles traces de nickel, contrairement à la définition d'ailleurs très vague, donnée par Vernadsky (1922).

Tous ces échantillons fournissent des diagrammes de poudre identiques (diagr. 1, t. II-4).

(1) Nous tenons à remercier bien vivement le Professeur FRONDEL qui nous très aimablement communiqué les diagrammes des vanadates de cuivre en sa possession.

Faciès. Propriétés physiques.

Monoclinique. Le minéral se présente en agrégats lamellaires, sans forme nette, ressemblant beaucoup à la volborthite pour les spécimens provenant d'U.R.S.S. La couleur varie entre le vert olive et le vert jaune.

La vésigniéite de Friedrichsrode se montre sous des aspects différents :

1° Rares assemblages cristallins à contour hexagonal, atteignant 0,5 mm de plus grande dimension sur 2 à 5/100 de mm d'épaisseur. Couleur vert jaune. Le minéral est associé à la malachite qui lui est antérieure.

2° Petites formations arrondies (1/5 de mm au plus), de même couleur que le type précédent; l'aspect en est parfois concrétionné. Ces formations donnent des agrégats lamellaires surtout au voisinage de la barytine.

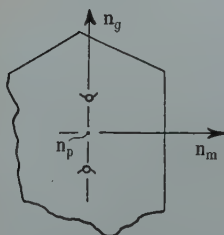
Le minéral d'Agalik forme des croûtes terreuses de couleur jaune vert.

Les lamelles de vésigniéite sont très cassantes, l'éclat est vitreux, la poussière gris verdâtre. Un clivage net, parallèle à l'aplatissement.

Propriétés optiques.

Extinction oblique de 10° par rapport aux plans de macles. Allongement positif. Biaxe négatif. $2V$ est proche de 60° . L'orientation optique par rapport au clivage est donnée par la figure II-7, les indices de réfraction sont

$$n_p = 2,04, n_m = 2,01, n_g = 2,08.$$



Les cristaux présentent des macles polysynthétiques très nettes donnant des extinctions roulantes.

La densité est de $4,05 \pm 0,03$ pour la vésigniéite de Thuringe et de $4,00 \pm 0,02$ pour celle de Perm. La dureté est comprise entre 3 et 4.

FIG. II-7. — Vésigniéite.
Propriétés optiques.

Synthèses.

Un premier essai tenté en chauffant à 180° une solution aqueuse contenant 1 mM d'orthovanadate de sodium, 1 mM de nitrate de cuivre et 2 mM d'acétate de baryum, nous avait fourni un mélange de volborthite et de vésigniéite; continuant alors nos essais dans le même sens, nous sommes parvenus à obtenir des produits purs correspondant à la vésigniéite (diagr. 3, tabl. II-4).

a) à partir de la volborthite :

Porter à 180° pendant quatre jours 500 mg de volborthite artificielle dispersés dans 30 cm³ d'une solution à 6 % d'acétate de baryum.

Le produit filtré et lavé est absolument pur. C'est la meilleure méthode d'obtention.

b) à partir du métavanadate basique de baryum.

Chauffer à 180° pendant deux jours un tube scellé contenant 80 mg de métavanadate basique de baryum en présence d'une solution à pH 4,5 de 100 mg de nitrate de cuivre.

Il se forme de la vésigniéite. Cependant d'autres essais conduits avec une plus forte proportion de cuivre donnèrent des mélanges de vésigniéite et de volborthite.

c) à partir du cuivre métallique ou de la malachite attaquée par l'acide vanadique en présence d'un excès de baryum.

Attaquer en tube scellé à 180° , 10 mM de cuivre par 30 cm³ d'une solution contenant 1 mM d'anhydride vanadique et 3 mM d'acétate de baryum.

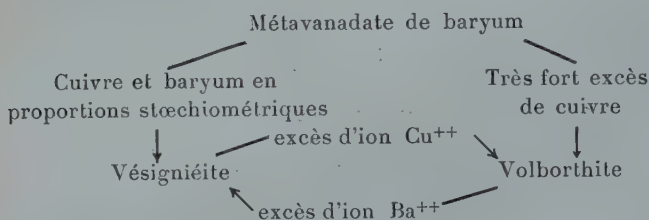
Il apparaît un corps en lamelles mordorées d'une extrême finesse, donnant le diagramme de la vésigniéite; il est accompagné de cristaux de cuprite en dodécaèdres rhomboïdaux atteignant 1/3 de mm.

d) à partir de la malachite et de la withérite.

En faisant réagir à 180° , 30 cm³ d'une solution contenant 1 mM d'anhydride vanadique sur 3 mM de malachite et 1 mM de withérite; il apparaît de la vésigniéite en particules cristallines.

Remarque.

Si nous portons à 180° pendant deux jours, 100 mgs de métavanadate de baryum en contact avec 30 cm^3 d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre, nous obtenons de la volborthite; alors que pour des proportions équimoléculaires de cuivre et de baryum il se formait de la vésigniéite. Nous en déduirons le schéma suivant :



Propriétés chimiques.

Une *microanalyse qualitative* sur le spécimen n° 2, montre la présence de vanadium, de cuivre, de baryum avec des traces d'arsenic; l'absence de calcium et de plomb est totale.

Nous avons pu trier 14 mg du minéral cristallisé sur les échantillons n°s 1, 2 et 3 et nous en avons effectué une *microanalyse quantitative* conjointement à une analyse du produit de synthèse obtenu à partir de la volborthite artificielle.

MÉTHODES SUIVIES.

a) *Microanalyse du produit naturel.*

L'eau est dosée par perte au feu en portant le minéral à 650° pendant une heure. Dissoudre le produit anhydre dans l'acide nitrique dilué. Laver le résidu à l'eau bouillante sur verre fritté. Dessécher à 200° . Peser l'insoluble.

Amener la solution à un volume de 5 cm^3 . Doser le cuivre par électrolyse avec l'appareil de microélectrolyse de Pregl (1945) par la méthode de Benedetti-Pichler (1923).

Le baryum est dosé sous forme de sulfate, enfin le vanadium est précipité par le cupferron et pesé en anhydride vanadique.

b) *Analyse du produit artificiel.*

Nous avons suivi la même méthode mais en macroanalyse.

Résultats :

1^o Vésigniéite naturelle. Prise 14 mg. Densité = 4,05.

2^e Vésigniéite artificielle. Prise 450 mg.

	1	2
CuO	37,6	39,8
BaO	23,9	26,4
V ₂ O ₅	31,2	30,8
H ₂ O+	3,5	3,1
Ins.	3,3	
	<u>99,5</u>	<u>100,1</u>

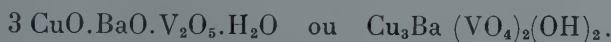
En recalculant à 100 après déduction des impuretés, nous trouvons les résultats suivants :

	1	2
CuO	39,1	39,7
BaO	24,9	26,4
V ₂ O ₅	32,4	30,8
H ₂ O+	3,6	3,1
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Malgré l'imprécision d'une analyse sur 14 mg de produit, nous remarquons une bonne concordance entre les deux analyses. Nous avons effectué le calcul nécessaire à l'établissement de la formule avec les résultats donnés par le produit artificiel.

	Analyse	Rapports	Composition théorique
CuO	39,7	0,500 2,97 = 3	40,3
BaO	26,4	0,172 1,02 = 1	25,9
V ₂ O ₅	30,8	0,169 1	30,7
H ₂ O	<u>3,1</u>	<u>0,172</u> 1,02 = 1	<u>3,1</u>
	100,0		100,0

La formule de la vésigniéite est donc bien :



Il est intéressant de souligner la forte parenté existant entre la vésigniéite et la bayldonite (cf. p. 64).

Nous aurions voulu étudier le minerai signalé comme volborthite à Tsumeb, S. W. A., car dans ce gîte particulièrement riche en bayldonite, il pourrait exister des termes de passage entre la vésigniéite et ce dernier minéral.

Déshydratation de la vésigniéite.

Le minéral commence à perdre son eau à 445° et la déshydratation est terminée à 530°, il s'agit donc bien d'eau d'hydroxyle.

Gisements.

1° Gîte de Friedrichsrode. Thuringer Wald :

Dans ce gîte de manganèse associé à un basalte et formé par des couches parallèles de minerai (psilomélane vanadifère, hausmanite et crednérite) avec barytine et plus rarement calcite, la vésigniéite se trouve dans de petites cavités géodiques parfois directement au contact des minéraux manganésifères, parfois dans les nodules de barytine.

Le gîte paraît avoir été soumis à des transformations secondaires intenses (Orcel et Pavlovitch. 1931).

Il serait intéressant de rechercher les minéraux originellement étudiés par Credner afin de savoir si la tangéite existe aussi dans le gisement; l'examen de la méthode d'analyse suivie par Credner permet de supposer une erreur de sa part, le baryum n'ayant pas été identifié et par suite dosé en calcium.

La vésigniéite qui est postérieure à la malachite paraît s'être formée tardivement.

2° Perm. Oural. U. R. S. S.

La vésigniéite apparaît après la malachite dans un grès à gros grains quartzeux.

3° Agalik. Uzbekistan. U. R. S. S.

Minéral pulvérulent sur un grès quartzeux.

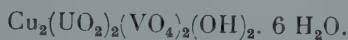
4° *Paradox Valley. Montrose Co. Colorado. U.S.A.*

Nous pensons qu'il faut assimiler à ce minéral le vanadate de cuivre et de baryum décrit par Hillebrand et Merwin (1924) qui se trouvait intimement mêlé à la carnotite et à la tyuyamunite ; biaxe négatif, son indice moyen de réfraction était de 2,03-2,04 ce qui correspond bien à l'indice moyen de la vésigniéite.

5° Le minéral existe intimement mélangé à la volborthite dans les gîtes de vanadates cuprifères situés autour de *Mar-chand, Maroc*.

C. VANADATE DE CUIVRE ET D'URANIUM VANADATE DE CUIVRE ET DE PLOMB

SENGIÉRITE



Ce minéral a été décrit récemment par Vaes et Kerr (1949). G. Donnay et J. Donnay (1954) en ont précisé la symétrie et fourni les paramètres ; notre étude ne portera donc que sur les propriétés chimiques et la synthèse de ce minéral.

Nous avons pu obtenir la sengiérite par différentes méthodes :

1° à partir de la volborthite artificielle.

Porter à 180° pendant 24 heures, 50 mg de volborthite au contact de 30 cm³ d'eau contenant 200 mg d'acétate d'uranyle.

Le produit obtenu est jaune verdâtre clair, il fournit un diagramme de poudre (diagr. 6, t. II-4) identique à celui de la sengiérite naturelle (fragments du spécimen n° 2777. Musée du Congo Belge). Il se forme conjointement de l'oxyde de Riban (UO₃.H₂O).

2° à partir de la tyuyamunite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 6-8 \text{H}_2\text{O}$.

Traiter à 180°, 50 mg de tyuyamunite par 30 cm³ d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre à 2 % pendant 24 heures.

La tyuyamunité donne un produit vert dont le diagramme est celui de la sengiérîte.

La sengiérîte peut aussi être formée directement à partir de ses constituants. Elle est stable entre les pH 4 et 7.

Composition de la sengiérîte.

Il existe encore une incertitude sur la formule de ce minéral, Vaes et Kerr (1949) proposent $\text{Cu}_2(\text{UO})_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ alors que G. Donnay et J. Donnay (1954) lui attribuent la formule $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 8-10 \text{H}_2\text{O}$ afin de respecter l'homotypie existant entre les diagrammes de poudre de la sengiérîte et de la tyuyamunité. Nous avons étudié les conditions de déshydratation et déterminé la composition chimique du produit artificiel préparé à partir de la volborthite et ne contenant que des traces d'oxyde de Riban. L'examen de la courbe de déshydratation montre un premier départ d'eau entre 130 et 170°, un second entre 170 et 250°, enfin l'eau d'hydroxyle disparaît à 500°. Vaes et Kerr avaient trouvé que le minéral perdait 3,94 % d'eau avant 100°, il s'agit certainement d'eau d'adsorption, car les diagrammes de poudre du minéral à la température ordinaire et après 24 heures de chauffage à 100° sont absolument identiques.

Nous avons effectué l'analyse par une semi microméthode :

Dissoudre le produit dans l'acide nitrique dilué. Effectuer une micro-électrolyse du cuivre. Neutraliser la solution par de l'ammoniaque. Passer en milieu sulfurique et précipiter le vanadium par le cupferron. Après destruction des matières organiques dans le filtrat, précipiter l'hydrate d'uranyle par l'ammoniaque et peser l'uranium en oxyde vert d'urane.

Résultats :

- 1° Produit artificiel.
- 2° Analyse n° 1 recalculée à 100.
- 3° Rapports moléculaires.
- 4° Composition théorique pour $\text{Cu}_2 (\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

	1	2	3	4
CuO.....	15,4	15,3	0,192 = 2,04	15,3
V ₂ O ₅	17,2	17,1	0,094 = 1	17,5
UO ₃	55,7	55,4	0,194 = 2,06	55,1
H ₂ O.....	12,2	12,2	0,680 = 7,21	12,1
	<u>100,5</u>	<u>100,0</u>		<u>100,0</u>

Nous avons trouvé la même densité pour le minéral et le produit artificiel : $4,05 \pm 0,02$. Donnay et Donnay citent une densité de 4,41, ce qui nous a amené à calculer le nombre de molécules par maille et la densité théorique avec les différentes formules envisagées, en utilisant les paramètres donnés par ces auteurs, soit : $a = 10,62$, $b = 8,10$ et $c = 10,11$ Å, $\beta = 103^\circ 40'$.

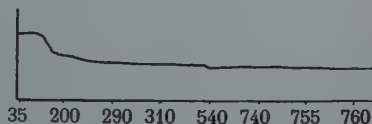
1 : 2 CuO . 2 UO₃ . V₂O₅ . 10 H₂O : Vaes et Kerr (1949). P. M. = 1 093.

2 : CuO . 2 UO₃ . V₂O₅ . 10 H₂O : Donnay et Donnay (1954) }
P. M. = 1 013 } $d = 4,41$
3 : CuO . 2 UO₃ . V₂O₅ . 8 H₂O : Donnay et Donnay (1954) }
P. M. = 977 }

4 : 2 CuO . 2 UO₃ . V₂O₅ . 7 H₂O : Guillemin
P. M. = 1 039 $d = 4,03$

	$d = 4,03$	$d = 4,41$	$Z = 2$
I.....	$Z = 1,875$	$Z = 2,053$	$d = 4,30$
II.....	$= 2,024$	$= 2,215$	$= 3,98$
III.....	$= 2,098$	$= 2,297$	$= 3,84$
IV.....	$= 2,019$	$= 2,159$	$= 3,99$

L'examen de ce tableau montre que la formule que nous proposons s'accorde mieux avec les paramètres trouvés. La maille contient 4 CuO . 4 UO₃ . 2 V₂O₅ . 14 H₂O et il apparaît d'ailleurs en examinant la courbe de déshydration qu'il y a départ successif de 8, 4, 2 molécules d'eau.



Gisements.

FIG. II-8. — Courbe thermopondérale de la sengierite artificielle.

La sengierite fut trouvée dans les fissures d'une phase argileuse de la « série des mines » précambrienne de la région d'Elisabethville-Jadotville, Ka-

tanga, Congo Belge où elle accompagne la volborthite, la vandenbrandtite et la malachite.

Elle a été déterminée récemment (J. Chervet. Communication personnelle) dans des assises sédimentaires du Sud marocain.

MOTTRAMITE



La mottramite pure est inconnue dans la nature, il s'agit en réalité d'une série isomorphe complète allant de la mottramite, terme idéal cuprifère, à la descloizite, terme idéal zincifère. Seule la mottramite, de Bisbee, Arizona, approche de la composition théorique, contenant 17,05 % de CuO et 0,31 % de ZnO. Il peut y avoir de plus substitution de l'arsenic au vanadium jusqu'à un rapport $\text{As/V} = 1/2,9$ (descloizite de Niederschlettenbach. Bavière).

Le nom de mottramite est donné aux minéraux contenant plus de 9,86 % de CuO, alors que seront appelés descloizite ceux qui contiennent plus de 10,08 % de ZnO (Bannister, 1933).

Cependant lorsque nous avons étudié les conditions de synthèse de ce minéral, nous nous sommes aperçus qu'il existait deux formes de la mottramite, nous les appellerons comme pour la duftite, mottramite α et mottramite β .

La mottramite α est la mottramite naturelle, son spectre est très proche de celui fourni par la descloizite (diagr. 1-2, tabl. II-5). Nous avons calculé ses paramètres en comparant la mottramite α à la descloizite qui est actuellement bien connue (Quashri et Barnes, 1954).

Groupe : Pnma.

(mottramite α artificielle, n° 156 A).

$$a = 7,46 \text{ kX}, b = 9,22 \text{ kX}, c = 5,97 \text{ kX}.$$

La mottramite β paraît exister à Anozel, mais nous ne pouvons l'affirmer, car il peut s'agir d'une duftite β riche en vanadium. Le spectre donné par le corps artificiel est isotype de celui de la conichalcite; son groupe de symétrie serait donc $P_{21} P_{21} P_{21}$ et ses paramètres calculés :

(mottramite β artificielle, n° 293 c).

$$a = 7,54 \text{ kX}, b = 9,54 \text{ kX}, c = 5,86 \text{ kX}.$$

N'ayant pu obtenir la mottramite β en cristaux, nous ne pouvons donner ses propriétés optiques; l'analyse montre une composition identique à la mottramite α avec un peu d'eau d'adsorption en excès.

Synthèse de la mottramite α .

1° à partir de la mottramite β .

100 mg de mottramite β portés deux jours à 180° en milieu aqueux de pH 3, se transforment en mottramite α .

2° à partir de la volborthite.

Porter à 180° pendant 24 heures, 50 mg de volborthite dispersée dans 50 cm³ d'eau contenant 200 mg d'acétate de plomb.

Le produit vert foncé obtenu est surtout formé de mottramite α contenant un peu de volborthite. (diagr. 3, tabl. II-5).

3° à partir de la vanadinite.

Faire agir à 180°, 30 cm³ d'une solution aqueuse à 1 % de sulfate de cuivre (pH 4) sur 50 mg de vanadinite très finement broyée.

Il se forme de la mottramite α microcristalline et de la brochantite.

4° à partir de la cérusite et de la malachite.

Faire réagir 24 heures à 180°, 1 mM d'anhydride vanadique sur deux mM de cérusite et 1 mM de malachite.

Il apparaît de la mottramite α finement cristalline.

Synthèse de la mottramite β .

Dissoudre dans 200 cm³ d'eau, 10 mM d'orthovanadate de sodium et verser doucement cette solution dans 200 cm³ d'eau contenant 5 mM d'acétate de plomb et 5 mM de nitrate de cuivre.

Il apparaît immédiatement un précipité d'aspect colloïdal; laisser une heure au bain-marie. Laver. Sécher. Le pH de précipitation est de 5,5. Un excès de cuivre ou de plomb n'amène pas de modification dans la composition du produit.

Déshydratation des mottramites α et β .

La mottramite α est absolument comparable à la duftite α ; la mottramite β retient de l'eau d'interposition comme le montre sa courbe d'analyse thermique différentielle et de thermobalance. Son point de fusion est de 630° .

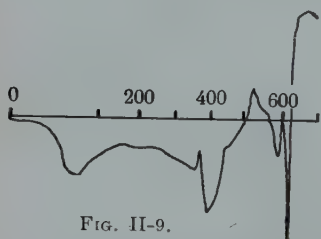


FIG. II-9.

Courbe d'analyse thermique différentielle de la mottramite β artificielle.

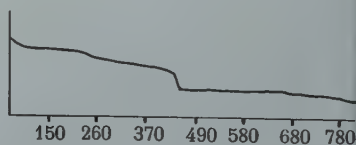


FIG. II-10.

Courbe thermopondérale de la mottramite β artificielle.

Stabilité de la mottramite β .

Soumise à l'action de l'eau à pH 3, elle se transforme en mottramite α ; l'eau à un pH supérieur à 5,5 n'agit pas sur elle.

Après disparition de l'eau d'hydroxyle, les mottramites α et β donnent des spectres identiques (diagr. 5-6, tabl. II-5).

Gisements.

Nous ne citerons que des gîtes nouveaux, en particulier la mottramite α de *M'Fouati, Congo Français*, en pseudomorphose de cristaux de vanadinite.

Nous avons déterminé ce minéral dans le gîte d'*Anozel, Vosges*, où il se présente en masses mamelonnées vert noir avec peut-être de la mottramite β .

La mottramite α est aussi présente dans les carottes provenant de sondages effectués par le syndicat de recherches minières du Bas et Moyen Congo, dans la région de *Bamba Kilelenda*. (Nous remercions ici les dirigeants du Bamoco qui nous ont autorisé à citer ce gisement.)

FORMATION DES VANADATES DE CUIVRE

Avant de préciser les conditions de formation de ces minéraux, il nous faut poser rapidement le problème du vanadium, de son origine, de son mode de circulation et d'accumulation dans les parties oxydées des gîtes.

Le vanadium à l'exception des gîtes sulfurés de Minasragra (Pérou) et de Burra-Burra (Australie) se trouve surtout sous forme de vanadates de métaux lourds (Pb, Zn, Cu, U, etc...) dans les zones oxydées des gîtes sulfurés où ils accompagnent d'autres minéraux secondaires, comme la cérusite, l'anglésite, la smithsonite, la calamine... Newhouse (1934) trouvant du vanadium (de 0,0n à 0,00n) dans des minerais sulfurés en conclut qu'ils forment la principale source de cet élément; si cette idée est acceptable pour de faibles teneurs en vanadium des oxydés, elle ne peut convenir pour la plupart des autres gisements où les zones d'oxydation ont des teneurs dépassant fréquemment 1 %.

Considérons par exemple le gîte de Broken Hill en Rhodésie du Nord, dans lequel 900 000 tonnes de minerai oxydé contiennent plus de 10 000 tonnes de vanadium, alors que les minerais primaires (blende et galène) ont une teneur en vanadium ne dépassant pas 0,003 %. Il faudrait donc admettre un appauvrissement en métaux lourds (et donc un enrichissement en vanadium) de la zone d'oxydation de plus de deux cents fois, ceci ne pourrait se produire que dans le cas de lessivages et d'érosions alternées, le vanadium allant enrichir certaines zones per descensum. Une telle zonalité de gîte de vanadium est extrêmement rare, et comment admettre un tel enrichissement pour le vanadium et non pour le cuivre par exemple ?

Il est, en réalité, presque certain que le vanadium est surtout apporté par les eaux de ruissellement et que les gîtes oxydés jouent le rôle d'adsorbants spécifiques.

Dans les roches magmatiques de la partie supérieure de la lithosphère, nous trouvons le vanadium trivalent surtout concentré dans les complexes oxygénés, il est associé au fer tri-

valent et remplace une partie du phosphore dans les apatites liées aux gîtes de fer ; il existe de même dans les constituants silicatés des roches (augite, hornblende, une variété de muscovite : la roscoélite contient jusqu'à 30 % de V_2O_5 en remplacement de Al_2O_3 ...).

Ce vanadium trivalent sera oxydé à l'état pentavalent au cours de la dissolution par l'eau et des phénomènes de sédimentation, il circulera alors dans les roches poreuses (cas des grès) jusqu'à ce qu'il soit précipité dans des conditions favorables de pH. (Influence des roches encaissantes : calcaires, dolomies...).

Parmi les minéraux que nous avons étudiés, la plupart se trouvent dans des gîtes détritiques qui ne semblent pas avoir de relation directe avec les eaux thermales (le cuivre et l'uranium accompagnent fréquemment le vanadium alors que le plomb est plus rare).

Situés dans le carbonifère supérieur, le permotrias et le jurassique, ces gisements sont surtout sur le flanc de vieilles aires continentales, renfermant les dépôts précambriens. Le cuivre de ces dépôts a été lessivé par des eaux météoriques puis concentré dans certains terrains dont le milieu était favorable (présence d'éléments réducteurs, matières charbonneuses d'origine végétale). De même, les terrains contenant des produits organiques concentreront le vanadium et l'uranium. Prenons l'exemple de la volborthite et supposons une solution sulfurique de cuivre et de vanadium. Si cette solution est suffisamment acide, le vanadate de cuivre ne se formera pas : mais si le pH se trouve amené à 4,5 par suite d'un changement de milieu chimique ou par des influences biologiques, la volborthite précipitera.

De même une solution acide de vanadium pourra au contact de malachite ou d'azurite provoquer l'apparition de la volborthite, qui, dans certains gîtes russes, se trouve cristallisée à la surface des carbonates de cuivre.

Dans un milieu riche en baryum, il y aura précipitation de la vésignéite ou transformation de la volborthite en vésignéite. Les pH de formation de ces deux espèces étant sensiblement les mêmes, c'est surtout le rapport des concentrations en pré-

sence qui jouera un rôle primordial; notons à ce sujet que la vésigniéite soumise en tube scellé à l'action d'une solution riche en sulfate de cuivre se transformera en volborthite avec précipitation concomitante de barytine.

Si la précipitation a lieu au contact de calcaires (cas de la tangéite de Tyuya Muyun) il se formera le vanadate de cuivre et de calcium et nous ne trouverons pas de volborthite.

La formation de la sengiérîte s'explique très bien par le même processus, lorsque les solutions au contact contiennent avec de l'ion vanadate, de l'uranium et du cuivre. Il est d'ailleurs remarquable de trouver dans le gîte de Jadotville, la volborthite et la sengiérîte.

Enfin la mottramite α peut apparaître de différentes façons, soit par modification des conditions d'acidité du milieu où circulent les solutions minéralisées, soit par action de solutions acides contenant du vanadium sur des carbonates de plomb et de cuivre (cas le plus fréquent dans les zones secondaires des gîtes sulfurés primaires), soit enfin par pseudomorphose de la vanadinite au contact de solutions cuprifères. La transformation facile de la volborthite en mottramite α , en présence d'une solution plombifère, laisse un doute sur l'existence de volborthite dans les gîtes de plomb.

CONCLUSIONS

Le groupe des arsénites, phosphates et vanadates de cuivre était particulièrement riche en espèces mal définies ou même douteuses. Nous avons été amené à en parfaire la description en employant toutes les ressources de la minéralogie.

Ces études nous ont conduit à supprimer définitivement un certain nombre d'espèces :

La « freirinite » $\text{Na}_3\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est en réalité la lavendulanite : $\text{Na}(\text{Cu}, \text{Ca})_6(\text{AsO}_4)_4 \text{Cl} \cdot 4\text{-}5 \text{H}_2\text{O}$.

La « trichalcite » $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ s'est révélée être soit de la tyrolite $\text{Cu}_9\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_{10} \cdot 9\text{-}10 \text{H}_2\text{O}$, soit de la langite $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

La « cuproplombite » $2 R_3As_2O_8 \cdot 3 R(OH)_2 \cdot x H_2O$ ($R = Pb, Cu$) est de la bayldonite $Cu_3Pb(AsO_4)_2(OH)_2$.

L'« arsentsumebite » considérée comme une variété arsénicale de tsumebite $Pb_2Cu(PO_4)(OH)_3 \cdot 3 H_2O$, est formée par un mélange de bayldonite et de duftite $\alpha CuPb(AsO_4)(OH)$.

La « parabayldonite » représente un terme de passage entre la duftite $\beta (Pb, Ca)Cu(AsO_4)(OH)$ et la conichalcite $CuCa(AsO_4)(OH)$.

La « staszycite » $(Cu, Ca, Zn)_3(AsO_4)_2(Cu, Ca, Zn)(OH)_2$ est de l'olivénite $Cu_2(AsO_4)(OH)$.

Enfin, nous avons montré que la « vesbine » des laves du Vésuve est de la volborthite $Cu_3(VO_4)_2 \cdot 3 H_2O$ et que la turanite $Cu_5(VO_4)_2(OH)_4$ est pour le moins très douteuse.

Par contre, au cours de cette étude nous avons décrit une espèce nouvelle : la vésigniéite $Cu_3Ba(VO_4)_2(OH)_2$ et nous avons dû séparer la duftite $PbCu(AsO_4)(OH)$ en deux espèces distinctes : la duftite $\alpha PbCu(AsO_4)(OH)$, orthorhombique, holoèdre et la duftite $\beta (Pb, Ca)Cu(AsO_4)(OH)$ appartenant à l'hémiédrie sphénoïdale du même système.

Nous avons été amené à redéfinir certaines espèces : la lindackérite, considérée comme un arséniosulfate basique de cuivre et de nickel, est en réalité un arséniate acide de cuivre.

La lavendulanite n'est pas un arséniate neutre de cuivre hydraté, mais un chloroarséniate hydraté de cuivre, calcium et sodium.

La tyrolite ne contient pas d'anhydride carbonique ou sulfurique comme constituants, c'est un arséniate basique de cuivre et de calcium de formule :



Nous avons déterminé avec certitude les formules de l'éritrite $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$, de la pseudomalachite $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$, de la sengiérite $Cu_2(UO_2)_2(VO_4)_2(OH)_2 \cdot 6 H_2O$, de la veszelyite $(Cu, Zn)_3(PO_4)(OH)_3 \cdot 2 H_2O$.

Ces recherches ont permis de compléter la connaissance des propriétés physiques de la plupart des arséniates, phosphates

et vanadates de cuivre, en particulier nous avons défini le système cristallin et obtenu les paramètres des : lindackérite $(\text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni})_5(\text{AsO}_4)_4\text{H}_2\text{O} \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$, lavendulanite, bayldonite, duftite α et β , chalcocite $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$, tangéite $\text{CuCa}(\text{VO}_4)(\text{OH})$.

Un certain nombre d'espèces possèdent une structure phylliteuse, particulièrement nette pour la lavendulanite et la tyrolite.

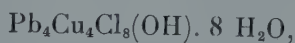
Des synthèses dans des conditions variables nous ont permis de mettre en évidence les facteurs régissant l'apparition des arsénites, phosphates et vanadates de cuivre.

Parmi les minéraux artificiels obtenus, la plupart n'avaient pu jusqu'alors être reproduits par synthèse : euchroïte $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH}) \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$, érinite, lavendulanite, conichalcite, bayldonite, duftite α , pseudomalachite, sampléite



tsumebite, volborthite, tangéite, vésigniéite, sengiérine, mottramite α $\text{CuPb}(\text{VO}_4)(\text{OH})$.

Accessoirement nous signalons l'obtention de l'uranospinite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ et de la cumengéite,



ainsi que divers produits artificiels, en particulier la métavanadate basique de baryum de formule : $(\text{VO}_4)_3 \cdot 8 \text{ Ba}_4 \cdot 7 \text{ Ba}(\text{OH})_2$.

La plupart de ces synthèses ont été effectuées dans des conditions proches des conditions naturelles. Nous opérions à des températures dépassant souvent 100° afin d'augmenter la vitesse des réactions.

Nous avons remarqué qu'un certain nombre de minéraux rentrant dans le cadre de notre étude se transformaient en présence d'eau de pH variable, en d'autres espèces plus stables, ainsi :

l'euchroïte	donne	l'olivénite
la lindackérite	—	l'olivénite
la lavendulanite	—	l'olivénite
la tyrolite	—	l'olivénite ou la conichalcite

la zeunérite	donne la métazeumérite
$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	— $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
la chalcolite	— la métachalcolite
	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
la chalcophyllite	— l'olivénite
$\text{Cu}_{18}\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{27} \cdot 33 \text{H}_2\text{O}$	
la licroconite	— l'olivénite
$\text{Cu}_2\text{Al}(\text{AsO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	
la sampléite	— la libéthénite

Par interaction entre un produit solide et une solution d'un anion ou d'un cation, nous avons pu opérer des transformations analogues à certaines pseudomorphoses naturelles : en particulier celle de la mottramite, de la duftite α ou de la bayldonite en olivénite.

Au cours de ces synthèses nous avons montré l'existence de séries isomorphes entre l'olivénite et la libéthénite, entre la duftite β et la conichalcite, entre cette dernière et la tangéite. De même, nous avons reproduit la libéthénite zincifère, que nous avons déterminée dans le gîte de Broken Hill, Rhodésie.

Ces résultats nous ont permis d'établir des hypothèses sur la formation et les filiations existant entre les divers arsénates, phosphates et vanadates de cuivre. Nous avons mis en évidence le rôle important joué par le pH, ce qui nous amène à une meilleure connaissance des conditions d'oxydation des gîtes cuprifères.

Enfin, au cours de ces recherches, nous avons pu reconnaître ces minéraux dans de nombreux gîtes où ils n'étaient pas signalés. Parmi eux, ceux d'Anozel, Vosges, et d'Hassian et Diab, Maroc, présentent par la variété et la richesse de leur minéralisation, un intérêt particulier.

En effet, du point de vue scientifique, la diversité et les associations de ces espèces secondaires, permettent l'observation et l'étude de la genèse des arsénates, et vanadates de cuivre. De plus, du point de vue économique, il est intéressant de noter que l'abondance de ces minéraux peut permettre de les considérer comme de véritables minerais.

BIBLIOGRAPHIE DES PHOSPHATES DE CUIVRE

- BECK et GIVENS (1953). — *Amer. Mineral.*, 38, 491.
 BERRY (1950). — *Amer. Mineral.*, 35, 365.
 BUSZ (1912). — *Festschr. med. naturwiss. Ges. Münster.*
 BUTTGENBACH (1926). — *Acad. r. Belg., Bull. Cl. Sci.*, 905.
 CHUKROV (1950). — *C. R. Acad. Sci., U. R. S. S.*, 72, n° 3.
 DEBRAY (1866). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 62, 692.
 FRIEDEL et SARASIN (1879). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 2, 157.
 GUILLEMIN et PERMINGEAT (1953). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 76, 365.
 HURLBUT (1942). — *Amer. Mineral.*, 27, 586.
 LA FORGE (1938). — *Amer. Mineral.*, 23, 772.
 MENNELL (1920). — *Mineral. Mag., G. B.* 19, 69.
 ROSICKY (1912). — *Z. Kristallogr. Dtsch.*, 51, 521.
 SAKURAI, NAGASHIMA et SORITA (1952). — *Le géologue amateur (Syumi-no-Tigako)*, 5, 170.
 SCHRAUF (1874). — *Anz. Akad. Wien*, 11, 135.
 SCHRAUF (1879). — *Z. Kristallogr.*, 4, 31.
 STEINSCHNEIDER (1890). — *Ueber die Phosphate des Kùpfers*. Halle.
 WAKABAYASHI et KOMADA (1921). — *J. Geol. Soc., Tokio*, 28, 191.
 ZSIVNY (1931). — *Mat. termes. Ert.*, 48, 331.
 ZSIVNY (1932). — *Z. Kristallogr.*, 82, 87.

BIBLIOGRAPHIE DES VANADATES DE CUIVRE

- ACHIARDI D. (1883). — *I. metalli.*, t. I et II.
 ADAM (1869). — *Tableau minéralogique*, Paris.
 BANNISTER (1933). — *Minéral. Mag., G. B.*, 23, 376.
 BENEDETTI-PICHLER (1923). — *Z. anal. Chem., Dtsch.*, 62, 321.
 BERRY (1951). — *Amer. Mineral.*, 36, 481.
 BIGNAND (1953). — *Bull. Soc. franc. Minér. Crist.*, 78, 1.
 CARRIERE et GUITTER (1937). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 204, 1339.
 CREDNER (1848). — *Pogg. Ann.*, 74, 546.
 DONNAY et DONNAY (1954). — *Amer. Mineral.*, 39, 323.
 FERSMAN (1925). — *Priroda. S. S. S. R.*, n° 79, vol. 238.
 GENTH (1877). — *Proc. Amer. Philos. Soc.*, 17, 122.
 GUILLEMIN (1953). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 240, 2331.
 HESS (1838). — *Bull. Acad. Sci., Petersbourg*, 4, 21.
 HILLEBRAND et MERVIN (1913). — *Amer. J. Sci.*, 35, 441.
 HILLEBRAND et MERVIN (1924). — *Amer. J. Sci.*, 8, 201.
 KURBATOV (1926). — *Cbl. Min.*, 345.

- LANDERGREN (1948). — *Sveriges geol. Unders.*, ser. C, Avh. o. Uppsat. n° 496, Arsbok 42, n° 5.
- NENADKEVIC (1909). — *Bull. Acad. Sci.*, Petersbourg, 3, 185.
- NENADKEVIC et VOLKOV (1926). — *C. R. Acad. Sci.*, U.P.S.S., 43.
- NEWHOUSE. — *Amer. Mineral.*, 19, 209.
- ORCEL et PAVLOVITCH (1931). — *Bull. Soc. Franç. Minér.*, 54, 154.
- PLANER (1849). — *Arch. Wissensch. Kunde*, 8, 135.
- PREGI (1945). — *Quantitative Organic microanalysis*, 4^e ed., London.
- RAMMELSBERG (1860). — *Handbuch der Mineralchemie*, Leipzig.
- SCACCHI (1879). — *Acc. Napoli*, A. H., 8, 1.
- STRUNZ (1939). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 101, 496.
- VAES et KERR (1949). — *Amer. Mineral.*, 34, 109.
- VERNADSKY (1922). — *C. R. Acad. Sci.*, U.R.S.S., 37.
- ZAMBONINI et CAROBBI (1927). — *Amer. Mineral.*, 12, 1.
-

TABLEAU II-1

Diagrammes de Debye-Scherrer.

Intervalles réticulaires en kX ; $\lambda \text{ Cu } K\alpha = 1,537 \text{ kX}$.

1. Libéthénite 452 C.
2. Libéthénite zincifère synthèse 275.
3. Libéthénite zincifère (veszelyite Broken Hill).
4. Sampléite. Chuquicamata. Chili.
5. $\text{H Cu PO}_4\text{H}_2\text{O}$.
6. Sampléite (synthèse 300).
7. Tsumébite. Tsumeb. S. W. A.
8. Tsumébite artificielle n° 238.
9. Phosphate acide de plomb. $\text{PbH(PO}_4\text{)}$.

1	2	3	4	5	6	7	8
—	—	7,50 ff	9,58 FF	9,60 FFF	9,58 FF	8,14 ff	8,16 ff
5,83 mF	5,88 m	5,89 mF	6,84 mF	6,79 mF	6,79 m	4,70 FF	4,70 FF
4,80 F	4,80 F	4,77 F	—	4,96 mF	—	4,40 ff	—
3,72 m	3,70 m	3,70 mF	4,72 f	—	—	4,04 ff	—
3,63 fff	2,93 F	2,93 mF	4,29 F	—	4,27 f	3,90 ff	3,92 ff
2,90 F	2,62 FF	2,62 F	—	3,95 ff	—	3,60 mf	3,61 mF
2,61 F	—	—	3,88 mF	—	—	3,40 mf	3,40 ff
2,55 ff	2,50 f	2,50 f	—	3,35 fff	3,35 fff	3,22 FF	3,22 FF
—	2,38 F	2,39 mF	3,22 ff	—	—	3,06 ff	3,09 ff
2,41 fff	2,30 m	2,30 f	—	—	3,10 F	2,89 FF	2,90 F
2,29 ff	2,06 ff	2,07 ff	3,03 FF	3,05 FF	—	2,71 F	2,71 F
—	1,95 ff	—	2,88 fm	—	—	2,60 f	2,60 ff
—	1,90 mf	1,90 f	2,79 fm	—	—	2,88 ff	—
1,90 f	1,81 fff	—	2,68 fm	2,65 mF	2,64 f	2,38 ff	—
—	1,69 m	1,69 f	2,56 fm	—	—	2,25 F	2,25 F
1,70 f	—	—	2,40 fm	2,41 ff	2,41 f	2,18 ff	—
1,66 ff	1,62 mf	1,62 f	—	2,34 ff	—	2,02 mF	2,03 mF
1,61 ff	1,59 f	1,59 ff	—	2,14 fm	2,15 ff	1,96 ff	1,98 ff
—	1,56 mf	1,57 f	1,91 f	1,91 f	1,89 ff	1,84 mF	1,85 mF
1,57 f	—	—	1,79 f	—	—	1,78 mF	1,78 mf
1,54 ff	1,46 mf	1,46 f	1,71 F	1,71 mF	1,70 m	1,72 mf	1,71 mf
1,47 f	—	—	1,61 f	1,65 ff	1,61 ff	1,69 mf	—
1,44 ff	1,36 ff	1,37 ff	—	1,50 fff	1,50 ff	1,61 ff	1,62 ff
—	1,31 ff	1,31 f	1,44 mF	1,43 fff	—	1,53 fff	1,54 fff
—	1,28 ff	1,28 ff	1,37 mF	1,37 fff	—	1,52 fff	—
—	—	—	—	1,30 fff	—	—	1,48 fff
9	—	—	1,21 mF	—	—	1,42 fff	1,43 fff
6,62 m	—	—	—	—	—	1,36 mf	1,37 mf
4,58 m	—	—	—	—	—	—	1,30 fff
4,31 mF	—	—	—	—	—	—	—
3,79 ff	—	—	—	—	—	—	—
3,30 FF	—	—	—	—	—	—	—
3,01 F	—	—	—	—	—	—	—
2,84 mf	—	—	—	—	—	—	—
2,68 ff	—	—	—	—	—	—	—
2,58 ff	—	—	—	—	—	—	—
2,50 f	—	—	—	—	—	—	—
2,30 mf	—	—	—	—	—	—	—
2,16 ff	—	—	—	—	—	—	—
2,12 f	—	—	—	—	—	—	—
1,90 f	—	—	—	—	—	—	—
1,83 f	—	—	—	—	—	—	—
1,77 ff	—	—	—	—	—	—	—
1,74 f	—	—	—	—	—	—	—
1,70 ff	—	—	—	—	—	—	—
1,59 f	—	—	—	—	—	—	—
1,41 ff	—	—	—	—	—	—	—

Les distances réticulaires soulignées
correspondent à des raies larges.

TABLEAU II-2

Diagrammes de Debye-Scherrer.

Intervalles réticulaires en kX; λ Cu $K\alpha = 1,537$ kX.

1. Veszelyite n° 858. Vasko. Banat.
2. — n° 217 (« Kipushite ») Katanga.
3. — n° 863 V (« Arakawaïte ») Japon.
4. Cornétite. Étoile du Congo.
5. Chalcocite : Les Bois Noirs. Puy-de-Dôme.
6. Métachalcocite. Cornwall.

1	2	3	4	5	6
—	7,36 F	—	5,45 f	10,03 m	8,57 F
7,00 mF	7,00 F	7,00 F	5,05 f	6,62 f	5,33 fm
5,95 m	5,95 m	5,95 mF	4,53 f	4,91 m	4,83 m
—	5,13 fff	5,10 f-ff	4,27 fm	4,48 ff	4,22 f
—	4,80 fff	4,77 f	3,66 mF	3,52 mF	3,61 F-FF
—	4,65 fff	—	3,16 F	3,30 fm	3,42 mF
4,51 mF	4,51 F	4,51 mF	3,03 F	3,10 ff	3,16 m
4,34 ff	4,31 f	4,33 fm	2,94 f	2,87 ff	2,89 f
3,65 mF	3,65 F	3,65 FF	2,73 f	2,72 ff	2,63 ff
3,48 F	3,48 F	3,48 F	2,53 f	2,50 ff	2,49 ff
—	3,14 f	3,14 ff	2,49 f	2,41 ff	2,43 ff
—	3,01 f	3,03 m	2,42 f	2,22 f	2,34 ff
2,96 m	2,96 F	2,96 F	2,37 f	2,16 f	2,17 f
—	2,85 fff	—	2,34 f	2,04 f	2,02 fm
2,77 m	2,77 F	2,78 m	2,22 ff	—	1,95 ff
2,68 fff	2,69 ff	2,70 f	2,14 ff	—	1,75 f
2,64 ff	2,65 ff	2,63 m	2,06 mF	—	1,53 fm
—	2,54 fff	—	1,96 f	—	—
2,48 mF	2,48 F	2,49 f	1,93 f-ff	—	—
—	2,41 fff	—	1,79 ff	—	—
2,37 fff	2,38 ff	2,37 f	1,69 f-ff	—	—
2,25 ff	2,26 f	2,25 f	1,63 f-ff	—	—
2,17 fff	2,18 ff	2,18 ff	1,62 f-ff	—	—
—	2,12 f	2,13 f	1,57 f	—	—
2,07 fff	2,07 f	2,07 ff	1,54 fm	—	—
—	1,99 fff	—	1,50 f	—	—
—	1,93 fff	—	1,46 f-ff	—	—
1,86 ff	1,85 f	1,84 f	—	—	—
—	1,82 fff	1,78 fff	—	—	—
1,71 ff	1,71 f	1,71 ff	—	—	—
1,65 f	1,65 mf	1,65 f	—	—	—
—	1,63 f	—	—	—	—

TABLEAU II-3

Diagrammes de Debye-Scherrer.

Intervalles réticulaires en kX; λ Cu K α = 1,537 kX.

1. Volborthite n° 4 Couguar Mine Colorado.
2. Vesbine M 122. Lave de 1631. Vésuve.
3. Volborthite artificielle préparée à partir de l'orthovanadate de sodium.
4. Produit 13 B de formule $\text{Cu}_5(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
5. Tangéite 740 V. Ferghana. Turkestan.
6. Tangéite artificielle. Synthèse 21.
7. Conichalcite « higginsite ». Bisbee. Arizona.

1	2	3	4	5	6	7
7,25 FF	7,25 mF	7,24 FF	7,24 F	5,85 m	5,84 m	5,81 f
5,20 f	—	5,20 ff	4,75 FF	—	—	4,91 f
4,18 ff	—	4,17 f	3,44 f	4,14 F	4,14 fm	4,10 fm
4,02 ff	—	—	2,87 f	—	—	3,92 ff
3,55 ff	—	3,55 ff	2,69 m	3,72 m	3,72 f	3,69 ff
3,07 fm	—	3,07 f	2,55 mF	3,48 ff	—	3,42 ff
2,97 m	2,98 f	2,97 fm	2,47 fm	3,27 ff	—	3,23 ff
2,86 F	2,86 f	2,86 mF	2,37 ff	3,13 mF	3,14 mF	3,11 mF
2,70 f	2,70 ff	2,70 ff	2,29 fm	2,87 F-FF	2,87 F	2,85 mF-F
2,63 f	2,64 f	2,62 ff	2,11 fm	2,60 F-FF	2,60 F	2,59 mF-F
2,55 F	2,55 f	2,54 F	1,97 fm	2,47 ff	—	2,46 ff
2,38 F	2,38 m	2,37 F	1,91 ff	2,40 ff	2,39 ff	2,37 ff
2,21 fm	—	2,21 ff	1,61 ff	2,34 ff	2,33 ff	—
2,12 ff	—	—	1,57 ff	2,29 ff	2,28 ff	2,29 ff
2,04 fm	—	2,04 f	1,53 f	2,23 ff	2,21 ff	—
1,85 ff	—	1,85 f	1,40 ff	2,06 f	2,04 f	2,04 f
1,78 fm	1,75 ff	1,78 fm	—	1,97 ff	—	—
1,71 fm	—	1,71 f	—	1,84 f	1,83 f	1,84 f
1,67 fm	—	1,67 f	—	1,82 ff	1,81 f	1,80 f
1,50 mF	1,50 ff	1,50 mF	—	1,73 fm	1,72 fm	1,71 m
1,47 ff	—	1,47 ff	—	1,61 mF	1,61 m	1,60 mF
1,43 ff	—	1,43 ff	—	1,57 f	1,56 f	1,56 f
1,42 ff	—	—	—	1,53 f	1,53 f	1,52 f
—	—	—	—	1,49 f	1,49 ff	—
—	—	—	—	1,45 f	1,44 f	1,46 f
—	—	—	—	1,30 ff	1,29 ff	1,29 fm

TABLEAU II-4

Diagrammes de Debye-Scherrer.

Intervalles réticulaires en kX ; $\lambda CuK\alpha = 1,537 \text{ kX}$.

1. Vésignéite X. Friedrichsrode. Thuringe.
2. Bayldonite. Cap Garonne. Var.
3. Vésignéite artificielle préparée à partir de la volborthite artificielle.
4. Métavanadate de baryum basique.
5. Vésignéite déshydratée à 600° pendant 3 heures.
6. Sengierite d'Élisabethville, n° 2777.
7. Sengierite artificielle préparée à partir de la volborthite.

1	2	3	4	5	6	7
6,96 f	—	6,94 f	4,51 ff	7,00 mF	9,80 FF	9,80 FF
4,95 m	4,95 fm	4,94 fm	3,68 m	4,22 f	5,71 ff	—
4,58 m	4,53 m	4,56 fm	3,52 ff	3,76 m	5,00 ff	—
3,46 ff	3,35 ff	3,42 ff	3,31 ff	3,31 m	4,87 F	4,87 F
3,20 F	3,15 F	3,21 F	3,20 ff	3,08 m	4,14 f	—
2,96 m	2,92 m	2,95 m	3,04 ff	3,01 F	4,03 f	4,02 ff
2,71 m ¹	2,68 mF	2,71 mF	2,59 fm	2,84 F	3,73 mf	3,72 f
2,55 m	2,53 f	2,55 m	2,28 ff	2,74 mF	3,24 ff	—
2,47 f	2,47 f	2,47 fm	2,13 ff	2,63 m	3,20 mF	3,20 F
2,29 mF	2,26 fm	2,29 m	2,00 f	2,51 mF	3,14 mF	3,14 F
1,92 ff	1,89 f	1,92 f	1,92 f	2,30 F	3,11 mF	3,11 F
1,82 f	1,81 f	1,82 fm	—	2,18 m	2,95 ff	2,95 ff
1,74 ff	1,75 f	1,74 ff	—	2,12 f	2,87 ff	—
—	—	1,73 ff	—	2,02 f	2,80 ff	2,83 ff
—	1,69 f	—	—	1,91 f	2,64 ff	—
1,65 ff	1,65 f	1,65 ff	—	1,85 mF	2,55 f	2,54 ff
1,61 f	1,62 f	1,61 ff	—	1,64 m	2,44 f	2,43 ff
—	1,57 f	—	—	1,59 f	2,12 ff	2,12 ff
1,51 ff	—	—	—	1,54 mF	2,09 f	2,08 ff
1,47 f	1,48 fm	1,48 f	—	1,49 f	—	2,04 ff
—	—	—	—	1,46 fm	2,01 f	1,99 f
—	—	—	—	1,44 f	1,85 f	—
—	—	—	—	1,36 fm	1,76 f	1,75 ff
—	—	—	—	—	1,72 ff	1,71 ff
—	—	—	—	—	1,66 ff	—

TABLEAU II-5

Diagrammes de Debye-Scherrer.

Intervalles réticulaires en kX; $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,537 \text{ kX}$.

1. Descloizite artificielle.
2. Mottramite α de Tsumeb S. W. A.
3. Mottramite α artificielle, n° 156 A.
4. Mottramite β artificielle, n° 293 C.
5. Mottramite α Tsumeb 2 heures à 550°.
6. Mottramite β artificielle n° 293 C. 2 heures à 550°.

1	2	3	4	5	6
5,08 m	5,06 mF	5,04 mF	5,04 mF	4,91 mF	4,93 mf
4,68 ff	4,61 ff	4,61 ff	4,19 f	4,34 m	4,34 m
—	—	4,39 ff	3,77 fff	3,58 mF	3,56 f
4,22 f	4,22 m	4,22 fm	3,52 ff	3,44 F	3,41 f
4,02 ff	3,93 fm	3,94 f	3,35 ff	3,19 mF	3,16 mF
—	—	3,57 fm	3,17 F	3,07 f	—
3,56 ff	3,54 f	3,53 ff	2,95 mF	2,97 fm	—
3,46 ff	—	3,45 f	2,65 F	2,84 f	2,83 fm
—	—	3,29 ff	2,52 ff	2,71 mF	2,71 f
3,21 F	3,24 FF	3,22 F	2,42 ff	2,59 f-ff	—
3,01 ff	3,01 f	3,05 ff	2,26 f	2,51 fm	2,52 f
2,90 m	2,85 mF	3,01 f	2,15 ff	2,31 f	—
—	—	2,84 m	2,08 ff	2,24 f	—
—	—	2,68 f	1,88 f	2,18 f	—
2,64 m	2,66 mF	2,64 f	1,75 f	2,07 f	—
—	—	2,57 fm	1,64 f	1,97 f	1,88 f
—	2,57 mF	2,51 ff	1,59 ff	1,83 f	—
2,54 ff	2,51 ff	2,47 ff	1,47 fff	1,77 f	—
—	—	2,29 ff	—	1,73 f	—
2,30 m	2,30 mF	—	—	1,66 f	—
—	2,20 ff	—	—	—	—
2,10 fm	2,08 m	—	—	—	—
2,06 ff	1,97 ff	—	—	—	—
—	1,92 ff	—	—	—	—
1,88 f	1,87 ff	—	—	—	—
1,77 f	1,78 m	—	—	—	—
—	1,71 ff	—	—	—	—
1,65 f	1,65 m	—	—	—	—
1,61 ff	1,62 f	—	—	—	—
1,57 ff	1,54 f	—	—	—	—
1,51 ff	1,50 ff	—	—	—	—
—	1,47 ff	—	—	—	—
1,41 ff	1,40 ff	—	—	—	—
—	1,39 ff	—	—	—	—
—	1,34 f	—	—	—	—
—	1,25 f	—	—	—	—

STRUCTURE DE FeS STOECHIOMÉTRIQUE ⁽¹⁾

PAR E.-F. BERTAUT,

Laboratoire d'Électrostatique et de Physique de Métal, Institut Fourier,
place du Doyen-Gosse, Grenoble.

Sommaire. — La structure de FeS stoechiométrique ($A = 3,958 \text{ \AA}$, $C = 11,74 \text{ \AA}$; $C62c - (D_{3h}^4)$) dérive du type B-8 (NiAs) par de petits déplacements ($\approx 0,2 \text{ \AA}$) des atomes de soufre selon l'axe sénaire C et des atomes de fer perpendiculairement à l'axe C . Ces déplacements sont de l'ordre de ceux observés dans les transitions ferro-paramagnétiques (et dix fois plus grands que ceux rencontrés dans les transitions antiferro-paramagnétiques). La transition à 120°C (transition α de Haraldsen) qui d'après Hirone dégage 600 cal/mol , coïncide avec le passage d'une structure non centrosymétrique à la structure centrosymétrique du type B-8. Pour préciser la nature de la transition on suggère des mesures des constantes diélectriques et piézo-électriques.

Introduction et Historique. — Dans les composés Fe_{1-x}S ($0 < x < 0,125$) on trouve des structures voisines de celle de NiAs, Type B-8 des Strukturberichte. Dans cette dernière les atomes métalliques forment un réseau hexagonal simple A , de maille moitié selon c et centré sur l'origine (000), tandis que les atomes de métalloïde forment deux réseaux hexagonaux simples, B et C , centrés respectivement sur $\left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}\right)$ et $\left(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}\right)$.

Si nous notons les plans d'atomes perpendiculaires à l'axe c par A, B, C , suivant qu'ils appartiennent à l'un des sous-réseaux cités, la structure est décrite par une succession de plans telle que $ABACABAC...$ Le voisinage de l'atome de métalloïde est un prisme droit à base triangle, formé d'atomes métalliques. La coordination de l'atome de métal est octaédrique.

(1) Présenté le 3 mai 1954 devant la Société de Physique, section de Grenoble et en juillet 1954 au III^e Congrès International de Cristallographie, Paris.

drique. Les paramètres de la maille sont voisins de $a = 3,5 \text{ \AA}$ et de $c = 5,8 \text{ \AA}$.

Nous étudions ici le terme initial ⁽¹⁾, FeS stoechiométrique, à la température ordinaire. Ce composé a été classé comme appartenant au type B-8 jusqu'en 1933. C'est alors que Hägg et Sucksdorff (1933) ont découvert de nombreuses raies supplémentaires dont l'existence, confirmée par Haraldsen (1937, 1941), avait échappé aux investigations antérieures. Les nouvelles raies de « surstructure » ne cadrent qu'avec une maille plus grande $A = a\sqrt{3} = 5,968 \text{ \AA}$, $C = 2c = 11,74 \text{ \AA}$, contenant six fois plus d'atomes que l'ancienne, soit 12 S et 12 Fe. En principe il y a donc 72 paramètres à déterminer.

A 138°C on assiste à une transformation, donnant naissance au type B-8 (transformation α de Haraldsen (*loc. cit.*)). Nous la discuterons plus tard.

Groupes d'espace. — Nous avons eu la bonne fortune d'isoler dans une préparation faite par R. Benoit (1952, 1954), une petite boule informe, d'aspect métallique, et qui s'est révélée être un mono-cristal. Sur les diagrammes de Weissenberg et de cristal tournant autour de l'axe A , les réflexions (hhl) avec l impair sont systématiquement absentes ⁽²⁾. On en déduit l'existence d'un plan de glissement c qui fait correspondre au point xyz (en coordonnées hexagonales) le point $y, x, z + 1/2$. Cela réduit le nombre de paramètres à déterminer à 36. De plus on peut supposer que la symétrie est au moins ternaire, de sorte que le nombre maximum de paramètres inconnus est le 12.

Les groupes probables sont ceux contenant un plan de glissement c , c'est-à-dire $D_{6h}^4 - C6/ mmc.$, $C_{6v}^4 - C6 mc.$, $D_{3h}^4 - C_{3v}^2$, $D_{3d}^4 - P\bar{3}c1$, $C_{3v}^3 - 3c1$. D'autres groupes possibles (sans plan de glissement) sont D_{6h}^1 , D_6^1 , D_6^6 , C_{6v}^1 , D_{3h}^1 . Le diagramme

(1) Le terme final $x = 0,125$ correspond à la formule de la pyrrhotine, $Fe_{1-x}S_8$ dont la structure a été décrite (Bertaut, 1952, 1953).

(2) La raie (117) signalée par Hägg et Sucksdorff (1933) n'existe pas. Nous pensons que ce fait a empêché les auteurs de poursuivre l'étude de la structure.

de Laue ayant une symétrie 6/mmm permet d'exclure les groupes ternaires D_{3d}^4 et C_{3v}^3 . On admet ensuite que les seuls groupes acceptables sont ceux dans lesquels on peut réaliser la structure non déformée. Cela élimine D_{6h}^4 et C_{6v}^4 où l'on ne peut caser les atomes de S et tous les groupes mentionnés comme possibles. Le groupe $D_{3h}^4 - C\bar{6}2c$ paraît donc être le plus probable. Vu la considérable importance que les théories du magnétisme attachent à la connaissance de cette structure, nous ne ferons, pour l'instant, aucune hypothèse sur le groupe d'espace et nous préférons dériver les positions atomiques directement des intensités observées. Nous constaterons ensuite effectivement que les positions sont réalisables dans le groupe D_{3h}^4 .

Dérivation des positions atomiques.

Les réflexions sont classées comme le montre le tableau I

TABLEAU I

- | | | |
|----|---|-----------------------------------|
| I | Réflexions communes avec NiAs : $h - k = 3n$; $l = 2n$ | |
| II | Réflexions de « surstructure » : $h - k \neq 3n$ | |
| | 1° $l = 2(2n + 1)$ | n'existent pas |
| | 2° $l = 4n$ | existent, en général très faibles |
| | 3° $l = 2n + 1$ | existent |

En plus des régularités consignées dans le tableau I, on constate que les intensités des réflexions $(h01)$ et $(h03)$ sont systématiquement inférieures ou supérieures à celles de $(h05)$ et $(h07)$.

Nous devons construire un modèle traduisant ces intensités particulières. Il faut d'abord fixer les positions des atomes Fe et S par rapport aux axes ternaires, situés en $(00z)$, $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z\right)$ et $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z\right)$. Il n'y a que deux possibilités, donc deux modèles possibles.

Premier modèle. — Les atomes Fe sont supposés être su

les axes ternaires. Alors les atomes S sont en dehors des axes et occupent des positions équivalentes (fig. 1).

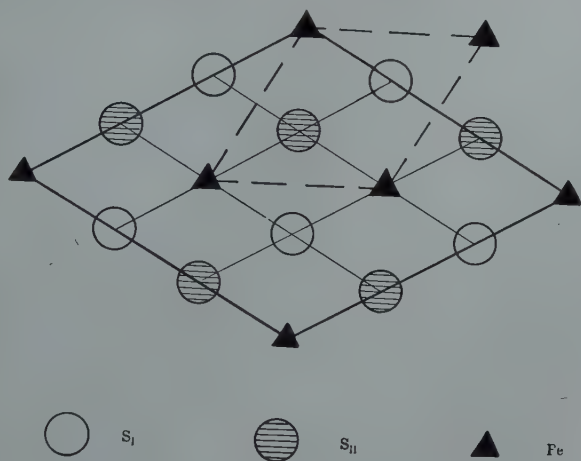


FIG. 1. — *Premier modèle.*

Les atomes de fer sont supposés être sur les axes ternaires.

Deuxième modèle. — Des atomes S sont sur les axes ternaires. Ils ne peuvent y être tous. Il y a donc 2 groupes dis-

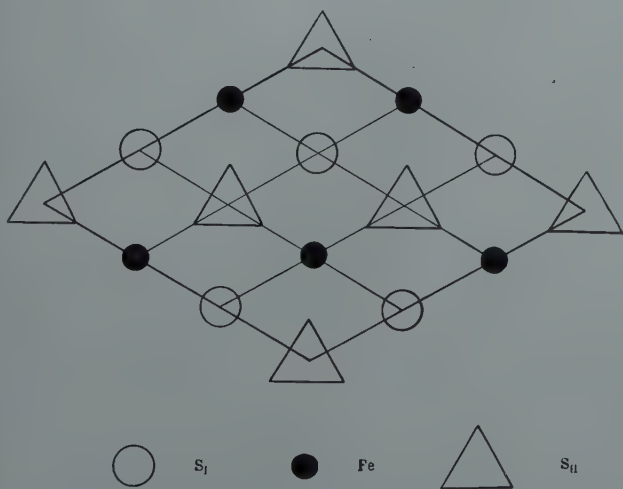


FIG. 2. — *Deuxième modèle.*

Une partie des atomes de soufre est sur les axes ternaires.

tincts d'atomes de S, les uns sur les axes ternaires, les autres en dehors des axes ternaires. Les atomes de Fe sont alors aussi en dehors des axes ternaires (fig. 2).

Discussion du modèle I. — Le premier modèle nous a paru le plus probable physiquement, à cause de l'équivalence des atomes de S qu'il réalise. Malheureusement ce n'était pas le « bon » modèle. Esquissons la démonstration permettant de l'éliminer. Si les atomes Fe sont sur les axes ternaires, les seuls mouvements permis sont des déplacements dz selon l'axe des z (par rapport aux positions dans la structure du type NiAs). Les atomes de Fe ne contribuent donc pas aux raies de surstructure observées ($hk0$) (avec $h - k \neq 3n$). Quant aux atomes de S leur facteur de structure s'écrit en première approximation

$$F(S) = f(S) \sum_j (h \epsilon_j a_j + k \eta_j b_j + l \zeta_j c_j)$$

où $\epsilon_j, \eta_j, \zeta_j$ sont les déplacements des atomes de S par rapport à la structure non déformée B-8, a_j, b_j, c_j sont des expressions trigonométriques.

Lorsqu'on écrit que les réflexions de surstructure n'existent pas pour $l = 2(2n + 1)$ (voir tableau I sous II 1°), on obtient une certaine condition, disons C, entre les déplacements ϵ, η, ζ . On constate alors que cette condition C (nous omettons le calcul) annule aussi les réflexions de surstructure avec $l = 4n$ et en particulier les raies ($hk0$) ($h - k \neq 3n$) qui pourtant sont observées. Cela élimine le modèle I.

Discussion du modèle II. Position des atomes S. — Les positions des atomes S ne sont plus équivalentes. Examinons d'abord les 6 atomes S qui sont sur les axes ternaires. Ils ont chacun un degré de liberté (selon z). Leurs coordonnées sont

$$0, 0, z_1; 0, 0, \frac{1}{2} + z_2; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z_3; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z_4 + \frac{1}{2}; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z_5; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z_6 + \frac{1}{2}.$$

L'existence d'un plan de glissement implique

$$z_1 = z_2; \quad z_3 = z_4; \quad z_5 = z_6. \quad (1)$$

L'expression du facteur de structure des raies de surstructure éteintes pour lesquelles $l = 2(2n+1)$ est, en première approximation, proportionnel à

$$F = 2\pi i l \left[z_1 + z_2 + (z_3 + z_6) \exp \frac{2\pi i}{3} (h-k) + (z_4 + z_5) \exp -\frac{2\pi i}{3} (h-k) \right].$$

Pour qu'il disparaisse identiquement quels que soient h et k il faut que

$$z_1 = -z_2; \quad z_3 = -z_6 \quad \text{et} \quad z_4 = -z_5 \quad (2)$$

La combinaison des équations (1) et (2) fournit

$$z_1 = z_2 = 0; \quad z_3 = z_4 = -z_5 = -z_6 = z \quad (3)$$

d'où finalement les positions suivantes :

$$000; 0, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z}; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - z \quad (4)$$

ne dépendant que d'un paramètre z .

Quant aux 6 atomes S et 12 atomes Fe restants, nous allons distinguer entre les déplacements selon l'axe sénaire et les déplacements dans le plan perpendiculaire à l'axe sénaire. On peut montrer d'une manière générale que le facteur de structure des atomes en dehors des axes ternaires doit avoir la forme

$$F = G(z) \quad H(x, y)$$

d'où en développant $F = G(z_0) \quad H(x_0, y_0) + \delta z G'(z_0) H(x_0, y_0) + G(z_0) [H'_x(x_0, y_0) \delta x + H'_y(x_0, y_0) \delta y]$

$G(z_0)$ et $H(x_0, y_0)$ correspondent à la structure non déformée B-8. $H(x_0, y_0)$ s'annule par conséquent pour toutes les raies où $h-k \neq 3n$. Or δz a pour facteur $H(x_0, y_0)$. Les déplacements δz ne produiront donc pas d'effet au premier ordre ⁽¹⁾ et F se réduit en première approximation à

$$F = G(z_0) [\delta x H'_x(x_0, y_0) + \delta y H'_y(x_0, y_0)].$$

(1) Du moins pour les réflexions à faible indice l .

Négligeant donc le déplacement selon z , on supposera la coordonnée z des 6 S restants égale à celle de la structure non déformée, soit $\pm \frac{1}{4}$. Les coordonnées des 6 S seront donc (symétrie ternaire + existence d'un plan c)

$$\begin{aligned} & \left(x, y, \frac{1}{4}\right); \left(\bar{y}, x - y, \frac{1}{4}\right); \left(y - x, \bar{x}, \frac{1}{4}\right) \\ & \left(y, x, \frac{3}{4}\right); \left(\bar{x}, y - x, \frac{3}{4}\right); \left(x - y, \bar{y}, \frac{3}{4}\right). \end{aligned} \quad (5)$$

On a $x = \frac{2}{3} + \varepsilon$; $y = \eta$ où ε et η sont de faibles déplacements. Écrivant que les réflexions de surstructure $l = 2(2n + 1)$ sont éteintes, on trouve encore une condition entre ε et η qui est $\varepsilon = -\eta$. Finalement la position des 6 S ne dépend que d'un paramètre ε . La condition $\varepsilon = -\eta$ éteint d'ailleurs aussi toute contribution aux réflexions de surstructure $l = 4n$, donc aux réflexions $(hk0)$.

Positions des Fe. — Ce sont donc en définitive les déplacements des atomes de Fe qui doivent être responsables des réflexions $(hk0)$ avec $h - k \neq 3n$. Nous noterons φ le facteur de structure de trois atomes de Fe, situés (approximativement⁽¹⁾) dans un même plan perpendiculaire à c . Comme il y a quatre plans dans la structure ($C = 2c$) aux côtes $z = \frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}$, leur facteur de structure peut s'écrire :

$$F(\text{Fe}) = f(\text{Fe}) \exp \frac{\pi i l}{4} \left(\varphi_1 + \varphi_2 \exp \frac{\pi i l}{2} + \varphi_3 \exp \pi i l + \varphi_4 \exp \frac{3 \pi i l}{2} \right).$$

La condition d'extinction des réflexions de surstructure $l = 2(2n + 1)$ est :

$$\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 = 0. \quad (6)$$

(1) En négligeant le déplacement δz .

Elle n'éteint pas, fort heureusement, les réflexions $(hk0)$ avec $h-k \neq 3n$. Nous allons maintenant utiliser l'information que les raies $(h0l)$ de surstructure à l impair se partagent en deux catégories : les réflexions avec $l = 1$ et 3 d'une part, les réflexions avec $l = 5$ et 7 d'autre part. Dans $(10l)$ par exemple, c'est la première catégorie qui est absente, dans $(20l)$ c'est la seconde. Cette alternance est due évidemment à ce que deux groupements différents d'atomes sont tantôt en phase, tantôt en opposition de phase. La contribution de Fe aux facteurs de structure $(h0\bar{h}0)$ est de la forme $\pm p \pm q$ où p et q sont les combinaisons linéaires suivantes⁽¹⁾ :

$$p = \varphi_1 - \varphi_3 - \varphi_2 + \varphi_4 \quad (7)$$

$$\text{II} \quad q = \varphi_1 - \varphi_3 + \varphi_2 - \varphi_4 \quad (8)$$

Le tableau suivant résume les signes des parties p et q en fonction de l .

TABLEAU II

l	1	3	5	7
p	+	—	—	+
q	+	+	—	—

La contribution des atomes S sur les axes ternaires est de la forme⁽¹⁾ $4 \sin 2\pi lz \sin \frac{2\pi}{3} (h-k)$. Elle garde son signe lorsque l prend les valeurs 1, 3, 5, 7⁽²⁾. Les changements de signe de p n'expliquent pas les faits observés. Par contre ceux de q en rendent parfaitement compte. On en conclut que p est faible ou négligeable par rapport à q . Nous allons simplement écrire $p = 0$ et examiner les conséquences de cette hypothèse. La condition (6) jointe à $p = 0$ fournit les relations très simples

$$\varphi_1 = \varphi_2; \quad \varphi_3 = \varphi_4 \quad (9)$$

Cela signifie que les plans du réseau de Fe sont de deux

(1) A une constante de proportionnalité près.

(2) La condition pour qu'il soit ainsi est $z < \frac{1}{14}$. Elle est sûrement vérifiée.

sortes, baptisons-les A_1 et A_2 , qui se suivent dans la direction de l'axe hexagonal comme $A_1A_1A_2A_2\dots$, formant un réseau en « double couche ». De plus par l'existence du plan de glissement c les plans A_2 se déduisent des plans A_1 de sorte que les positions des 12 atomes de Fe dépendent de 3 paramètres xyz .

Il est réconfortant de constater que les positions atomiques déduites des intensités observées sont toutes réalisables dans le groupe $D_{3h}^4 - C\bar{6}2c$ qui paraissait être le plus probable. C'est d'ailleurs le seul groupe qui rend possible le réseau à double couche des atomes de Fe.

Dans $D_{3h}^4 - C\bar{6}2c$ les atomes S situés sur les axes ternaires se partagent en deux catégories, 2 S en $2a$), positions sans paramètres et 4 S en $4f$). Les 6 atomes S en dehors des axes ternaires sont en $6h$). Enfin les 12 atomes de Fe se trouvent en $12i$) (Notations des tables internationales). Remarquons que ce groupe n'a pas de centre de symétrie.

Détermination des paramètres.

Cette partie nous a coûté beaucoup de temps. Mais nous serons brefs, car les techniques employées sont usuelles. On détermine d'abord les déplacements des atomes de Fe en traçant pour chaque réflexion ($hki0$) ($h-k \neq 3n$) un tableau à double entrée. Le facteur de structure (Tabl. Int.) ne faisant intervenir que les combinaisons $\alpha = x + y$ et $\beta = x - y$, les lignes des tableaux correspondent à α et les colonnes à β . Sur leurs intersections on porte la valeur correspondante du facteur de structure. On cherche ensuite à localiser dans ces tableaux les régions donnant le meilleur accord avec les facteurs de structure observés. On trouve deux régions l'une où $\alpha = \beta = 0,28$, l'autre où $\alpha \approx 0,39$ et $\beta \approx \frac{1}{3}$.

La première solution doit être écartée, car elle correspond à $y = 0$ et l'on vérifie aisément que cela entraîne les égalités $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = \varphi_4$ et la nullité des réflexions de surstructure à l impair qui sont pourtant les plus fortes observées. On

cherche ensuite une valeur approchée du paramètre z des 4 atomes S en 4 f), en mettant à profit l'alternance des intensités des raies de surstructure à l impair. On trouve z voisin de 0,02.

Le paramètre ε des 6 atomes S en 6 h) est trouvé voisin de zéro (et certainement inférieur à 0,006). Il en est de même du déplacement \hat{z} des atomes Fe en comparant les ordres supérieurs en l .

On précise ensuite les paramètres par la méthode des moindres carrés. Voici le tableau des paramètres auquel on a finalement abouti.

FeS. Groupe $D_{3h}^4 - C\bar{6}2c$. $a = 5,968 \text{ \AA}$; $c = 11,74 \text{ \AA}$; $Z = 12$

2 S₁ en 2 a) $0,0,0$; $0,0 \frac{1}{2}$

4 S₂ en 4 f) $\pm \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - z \right)$ avec $z = 0,016$

6 S₃ en 6 h) $x, y, \frac{1}{4}; \bar{y}, x - y, \frac{1}{4}; y - x, \bar{x}, \frac{1}{4}$
 $y, x, \frac{3}{4}; x - y, \bar{y}, \frac{3}{4}; \bar{x}, y - x, \frac{3}{4}$ avec $x = \frac{2}{3}; y = 0$

12 Fe en 12 i) $x, y, z; \bar{y}, x - y, z; y - x, \bar{x}, z$
 $x, y, \frac{1}{2} - z; \bar{y}, x - y, \frac{1}{2} - z; y - x, \bar{x}, \frac{1}{2} - z;$
 $y, x, \frac{1}{2} + z; x - y, \bar{y}, \frac{1}{2} + z; \bar{x}, y - x, \frac{1}{2} + z$
 $y, x, \bar{z}; x - y, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, y - x, \bar{z}$
 avec $x = 0,360$ $\bar{y} = 0,040$ $z = 0,125$.

La valeur de $R = \sum |F|_{\text{calc.}} - |F|_{\text{obs.}} / \sum |F|_{\text{obs.}}$, calculée avec les raies de surstructure est de 0,195. Les facteurs de structure observés sont corrigés des facteurs de Lorentz et de polarisation, mais non pas de l'absorption à cause de la forme très irrégulière du cristal⁽¹⁾. Pour cette raison et aussi parce que

(1) Les facteurs de structure, calculés avec une courbe d'absorption correspondant à un bâtonnet de même diamètre, fournissent un facteur R légèrement supérieur de 0,22.

les intensités ont été estimées visuellement (technique des films multiples) nous n'avons pas essayé de pousser la précision plus loin.

Description de la structure.

La succession de plans $ABACABAC\dots$ du type B-8 est remplacée par la suivante $A_1BA_1C'A_2BA_2C'A_1BA_1C'A_2BA_2C'\dots$ où les atomes métalliques forment un réseau en « double couche » $A_1A_1A_2A_2\dots$ (au lieu de $AA\dots$).

La notation C' au lieu de C indique que les atomes S sont légèrement déplacés par rapport au plan C (fig. 3).

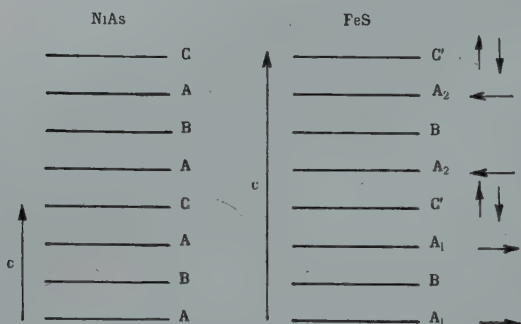


FIG. 3. — Représentation schématique de la déformation dans FeS.
A = métal (Fe, Ni) ; B et C = métalloïdes (As, S).

Les déplacements des atomes de Fe se font dans le sens des flèches marquées sur les figures 4 et 5, c'est-à-dire presque parallèlement⁽¹⁾ aux 3 axes équivalents du système hexagonal (axes des x , y et $-(x+y)$). Les atomes Fe forment ainsi des triangles équilatéraux tantôt contractés, tantôt dilatés. La figure 4 ne schématise que les premiers, la figure 5 montre les deux sortes de triangles. Leurs côtés respectifs sont de 3,00 et 3,73 Å.

Quant aux atomes S en 4 f'), les triangles de Fe contractés

(1) Le parallélisme serait rigoureux pour $\beta = x - y = \frac{1}{3}$ (au lieu de $\beta = 0,32$ observé).

les repoussent, tandis que les triangles dilatés les attirent dans la direction de l'axe z (voir fig. 5) — ce qui paraît assez lo-

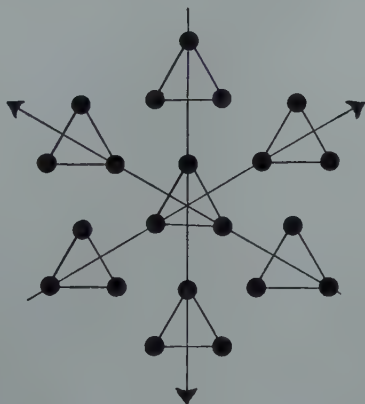


FIG. 4. — Déplacements des atomes de fer.
Triangles « contractés ».

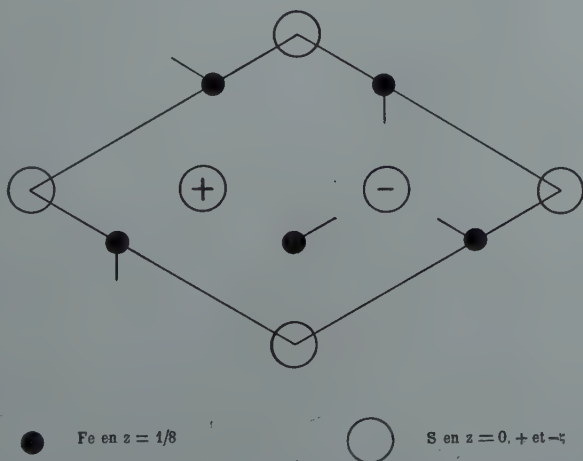


FIG. 5. — Déplacements des atomes de fer.

Triangles « contracté » et « dilaté ».

Le sens des déplacements est indiqué par des traits.

gique. Pour la clarté de la figure on a représenté les atomes de S en 2a) et 4f), mais pas ceux en 6h) qui ne sont pas sensiblement déplacés.

Distances et Voisinages.

Il est intéressant de comparer les distances interatomiques dans FeS à 20° C et après la transition dans le type B-8, par exemple à 190° C, température pour laquelle nous avons les excellentes mesures de Grönvold et Haraldsen (1952) $a = 3,501 \text{ \AA}$; $c = 5,807 \text{ \AA}$.

Dans le type B-8, chaque Fe a 8 voisins Fe. Les plus petites distances Fe—Fe sont selon c et égales à $\frac{c}{2} = 2,90 \text{ \AA}$.

Dans le plan perpendiculaire à c il y a 6 distances Fe—Fe égales à $a = 3,50 \text{ \AA}$. Les voisinages prismatiques d'un S et octaédriques d'un Fe sont réguliers, la distance Fe-S étant de 2,49 Å. Les distances S—S = 3,50 Å dans le plan et entre plans différents (B et C) S—S = 3,54 Å, diffèrent peu.

Dans la surstructure de FeS à 20° C, les distances Fe—Fe sont encore les plus courtes selon c (quoique plus grandes que précédemment), soit 2,94 Å entre plans de même espèce (A_1A_1 ou A_2A_2) et de 2,97 Å entre plans d'espèces différentes (A_1A_2); mais il y a aussi des distances Fe—Fe courtes dans le plan où Fe a 2 voisins à 3,00 Å et 4 autres à la distance considérablement plus longue de 3,73 Å.

TABLEAU III. — Distances interatomiques.

Fe—Fe (1) 2,94 Å	Fe—S _a (1) 2,51 Å	S _a —S _f (6) 3,47 Å
— (1) 2,97 —	Fe—S _{f1} (1) 2,44 —	S _f —S _f (3) 3,55 —
— (2) 3,00 —	Fe—S _{f2} (1) 2,64 —	S _h —S _h (6) 3,44 —
— (4) 3,73 —	Fe—S _{h1} (1) 2,45 —	S _a —S _h (6) 3,55 —
	Fe—S _{h2} (1) 2,64 —	S _{f1} —S _h (3) 3,30 —
	Fe—S _{h3} (1) 2,35 —	S _{f2} —S _h (3) 3,71 —

Le nombre des voisins équivalents est indiqué entre parenthèses.

Les distances Fe—S varient jusqu'à $\pm 0,15 \text{ \AA}$ autour de la distance moyenne de 2,50 Å. Remarquons que la plus petite distance Fe—S (voir tableau III) est encore supérieure à celle de Fe—S dans FeS₂, forme pyrite où Fe a 6 voisins à 2,26 Å.

Les distances $\text{S} - \text{S}$ fluctuent jusqu'à $\pm 0,20 \text{ \AA}$ autour de la moyenne de $3,50 \text{ \AA}$, la plus petite distance $\text{S} - \text{S}$ étant de $3,30 \text{ \AA}$. Remarquons que dans FeS_2 , forme pyrite, où il y a sûrement une liaison homopolaire $\text{S} - \text{S}$, la distance $\text{S} - \text{S}$ passe à $2,13 \text{ \AA}$.

Du fait qu'il y a trois sortes de S , il y aura trois voisinages prismatiques différents. S_1 en 2 a) a six voisins Fe à égale distance ($2,15 \text{ \AA}$), les bases du pseudo-prisme étant tournées l'une par rapport à l'autre de $1^\circ 10'$. S_2 en 4 f) a trois voisins Fe à $2,44 \text{ \AA}$ aux sommets d'un triangle « contracté » et trois Fe à $2,61 \text{ \AA}$ aux sommets d'un triangle « dilaté ». S_3 en 6 h) est toujours intercalé entre des plans de Fe de même espèce, et possède deux voisins Fe aux distances respectives de $2,45$, $2,65$ et $2,35 \text{ \AA}$.

La comparaison avec la pyrite FeS_2 montre que les liaisons restent sensiblement aussi ioniques que dans le type B-8 et qu'il n'y a pas de changement essentiel du caractère homopolaire.

Comparant d'autre part la surstructure et le type B-8 (à 190°C), les déplacements des atomes sont de l'ordre de ceux que l'on rencontre dans les ferro-électriques et diffèrent par un ordre de 10 de ceux que l'on rencontre dans les anti-ferromagnétiques au voisinage du point de Curie-Néel.

Transformations dans le système FeS .

La transformation à 138°C , dite α , est accompagnée d'une brusque contraction de l'axe c de 1 % et d'une discontinuité dans la courbe de susceptibilité magnétique (Haraldsen 1941, Benoît 1952, 1954). La figure 6 reproduit l'inverse de la susceptibilité magnétique χ en fonction de la température T en $^\circ \text{C}$. On remarque la chute verticale BC au point de transformation. La transformation met en jeu 550 cal/mol d'après les mesures de chaleur spécifique (courbe en λ) de Hirone et de ses collaborateurs (1954 a).

A 320°C il y a une nouvelle transformation, dite β , accompagnée d'une très faible contraction de l'axe c (Haraldsen, 1941)

et d'un maximum dans la courbe de susceptibilité magnétique, donc d'un minimum de $1/\chi$ (figuré en D, fig. 6, prise chez Benoît, 1952, 1954). La chaleur totale de cette transformation (assez difficile à mesurer à cause du large intervalle de température sur laquelle elle s'étend) est d'après Hirone et alia (1954 *b*) certainement supérieure à 600 cal/mol. Conformément à la théorie de l'anti-ferromagnétisme de Néel (1948), la trans-

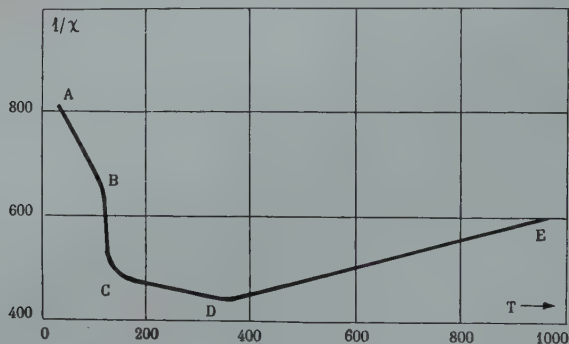


FIG. 6. — Susceptibilité magnétique de FeS (d'après R. Benoît).

En abscisses : température en degrés C; — AD : région antiferromagnétique; — DE : région paramagnétique; — AB : surstructure; — CD : structure type NiAs.

formation β s'interprète par la disparition de l'ordre à longue distance des deux sous-réseaux de Fe à spins anti-parallèles, centrés respectivement sur les points 0, 0, 0 en $0, 0, \frac{1}{2}$ dans la structure du type B-8.

Par contre la transformation α a toujours paru énigmatique. La transformation d'un ordre de spins en un autre ordre ⁽¹⁾ (par ex. $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ en $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$) ou bien un changement de l'axe d'anti-ferromagnétisme (par exemple de c en une direction quelconque perpendiculaire à c) pourrait accompagner la transformation α , mais la chaleur totale dégagée de 550 cal/mol est très considérable pour être due à ces mécanismes seuls.

(1) Des changements d'ordre de spins dit de la première, deuxième, troisième espèce sont d'après Smart (1953) des transformations de premier ordre, c'est-à-dire accompagnées de chaleurs latentes, non observées dans FeS.

TABLEAU IV

Facteurs de structure des raies de surstructure $h - k \neq 3n$.

Sur le tableau ne figurent pas les réflexions à $l = 2(2n + 1)$, toutes éteintes.
 Radiation Co K α . Facteurs atomiques de Fe $^{++}$ par interpolation entre les
 valeurs de Co $^{++}$ et Mn $^{++}$ de Dascola (1939). Correction de dispersion de
 Hönl $\Delta f = 3,9$. Facteurs atomiques de S $^{--}$ des Tabl. Int.

h	k	i	l	A	B	F _{calc.} (*)	F _{obs.}
1	0	$\bar{1}$	0	6,7	—	6,7	—
			1	11,0	—	11,0	—
			3	1,7	—	1,7	—
			4	7,4	—	7,4	—
			5	29,7	—	29,7	27,8
			7	30,9	—	30,9	34,5
			8	1,5	—	1,5	—
			9	13,2	—	13,2	—
			11	14,8	—	14,8	—
			0	9,7	12,9	16,2	17,4
			1	12,6	36,2	38,3	37,2
1	2	$\bar{3}$	3	18,4	34,1	38,7	47,7
			4	7,2	11,6	13,6	24,3
			5	6,8	30,9	31,6	36,2
			7	11,4	26,9	29,2	47,0
			8	11,6	8,7	14,5	—
			9	26,1	23,1	34,9	39,8
			11	25,8	20,2	32,8	29,5
			0	7,1	4,7	8,5	—
			1	23,4	24,2	33,7	30,4
			3	16,5	23,1	28,4	21,8
			4	7,7	4,3	8,8	—
1	3	$\bar{4}$	5	36,4	21,1	42,1	38,4
			7	37,4	19,0	42,0	36,9
			0	16,9	20,1	26,3	32,9
			1	18,3	35,6	40,0	27,4
			0	3,7	—	3,7	—
			1	34,4	—	34,4	19,7
			3	39,1	—	39,1	33,3
			4	1,7	—	1,7	—
			5	9,6	—	9,6	—
			7	2,7	—	2,7	—
			8	7,6	—	7,6	—
2	0	$\bar{2}$	9	39,3	—	39,3	33,3
			11	36,8	—	36,8	34,7
			0	3,3	20,7	21,0	27,4
			1	31,7	26,3	41,2	34,2
			3	35,6	25,2	43,6	35,8
			4	1,9	19,4	19,5	25,7
			5	14,1	23,8	27,7	27,0
			7	8,7	21,8	23,5	23,5
			8	6,8	16,5	17,9	16,5
			0	14,9	3,2	15,2	17,1
			1	4,8	9,4	10,5	23,5
2	4	$\bar{6}$	3	9,4	9,2	13,2	21,0
			4	13,1	3,0	13,5	12,8

(*) F_{calc.} = $\sqrt{A^2 + B^2}$.

A la suite de la discussion des déplacements atomiques de la section précédente, l'interprétation suivante vient tout naturellement à l'esprit : il pourrait s'agir d'une transformation ferroélectrique-paraélectrique accompagnant le passage d'un groupe non centrosymétrique à un groupe centrosymétrique. Cette interprétation, quoique séduisante, ne va pas sans objection. Dans BaTiO_3 par exemple, l'extrachaleur due à la transformation ferro en para-électrique est très faible. D'autre part si les déplacements d'atomes dans BaTiO_3 peuvent s'expliquer du moins qualitativement par la considération d'interaction de charges et de dipôles, placés sur les sites atomiques, ici dans FeS tout se passe comme si une charge négative supplémentaire $-q$ se trouvait au centre d'un triangle « contracté » de Fe (se rapporter à la fig. 5), charge qui attirerait les cations de Fe dans le plan et repousserait l'anion S selon l'axe c .

D'autres études, en particulier des propriétés diélectriques et piézoélectriques seront nécessaires pour connaître la nature exacte de la transformation.

BIBLIOGRAPHIE

- BENOIT, R. (1952). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 234, 2175.
 — (1954). — Thèse Grenoble.
 BERTAUT, E. F. (1952). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 234, 1295.
 — (1953). — *Acta Cryst.*, 6, 557.
 DASCOLA, G. (1939). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 100, 538.
 GRONVOLD, F. et HARALDSEN, H. (1952). — *Acta chem. scand.*, 6, 1452.
 HÄGG, G. et SUCKSDORFF, I. (1933). — *Z. phys. Chem.*, B. Dtsch., 22, 444.
 HARALDSEN, H. (1937). — *Z. anorg. allg. Chem.*, Dtsch., 231, 78.
 — (1941). — — — 246, 169.
 — (1941). — — — 246, 195.
 HIRONE, T., MAEDA, S., et TSUYA, N. (1954 a). — *J. Phys. Soc.*, Jap., 9, 503.
 HIRONE, T., MAEDA, S., CHIBA, S. et TSUYA, N. (1954 b). — *J. Phys. Soc.*, Jap., 9, 500.
 NÉEL, L. (1948). — *Ann. Phys.*, Fr., 3, 137.
 SMART, J. S. (1953). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 90, 55.
-

GRAPHIQUE DE CALCUL DES AGES APPARENTS DES MINÉRAUX PAR LA MÉTHODE PLOMB-ALPHA

PAR M. ROQUES,

Laboratoire de Géologie et Minéralogie
Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.

Sommaire. — On donne une table qui permet de tracer un graphique pour le calcul de l'âge apparent des minéraux thoro-uranifères en fonction de la teneur en plomb, de la radioactivité totale alpha, et de la fraction F de la radioactivité alpha due à l'uranium seul.

La méthode plomb-alpha consiste à déterminer l'âge d'un minéral thoro-uranifère par le dosage du plomb et par la mesure de la radioactivité alpha. On obtient ainsi un âge dit « *apparent* », égal à l'âge exact pour les minéraux qui ne contiennent pas de plomb originel, et qui n'ont pas subi de pertes en thorium, en uranium, ou en leurs descendants au cours de leur histoire géologique. Larsen, Keevil et Harrisson (1952) ont montré que le zircon donnait ainsi des âges exacts à moins de 10 % près. Des déterminations effectuées ailleurs paraissent confirmer ces résultats (M. Roques 1956). Le zircon est, pour l'instant, seul à présenter les caractéristiques nécessaires. Mais la présence fréquente de ce minéral, à titre accessoire, dans les roches cristallines, donne à cette méthode ses possibilités d'application très générales⁽¹⁾.

Le calcul de l'âge fait intervenir la teneur en plomb, et la radioactivité alpha, qui traduit les concentrations en uranium et en thorium du minéral. Ces deux éléments ayant des caractéristiques de radioactivité différentes, il faut également tenir compte du rapport uranium-thorium, ce que l'on peut

(1) Le zircon est extrait de la roche, 100 mgr. suffisent à doser le plomb par voie spectrographique et à mesurer la radioactivité au compteur à scintillation.

faire, par exemple, en déterminant le rapport F du nombre des particules alpha émises par l'uranium, au nombre total des particules émises.

Larsen, Keevil et Harriison ont admis que dans le zircon le rapport uranium-thorium est relativement constant et tel que $F = 0,71$. Dans ces conditions, l'âge se calcule très commodément. Si t est l'âge en millions d'années, Pb la teneur en plomb en microgrammes par gramme, et N la radioactivité alpha spécifique par milligramme et par heure :

$$t = 2420. Pb/N \quad (1)$$

Mais cette formule ne tient pas compte de la décroissance avec le temps des teneurs en thorium et en uranium, et elle n'est applicable qu'aux minéraux dont l'âge est inférieur à 500 millions d'années.

Lorsque l'effet de cette décroissance n'est plus négligeable l'âge est donné par :

$$Pb/N = A_1 t + A_2 t^2 + A_3 t^3 + \dots A_n t^n \quad (2)$$

où Pb , N et t ont la même signification que ci-dessus, et où $A_1, A_2, A_3, \dots A_n$ sont des coefficients qui dépendent des constantes de désintégration du thorium et de l'uranium, et de la valeur F de l'activité alpha relative de l'uranium.

Pour $F = 0,71$ par exemple $A_1 = 1/2420$, et on retrouve la formule (1) si les termes en A_2, A_3, \dots sont négligeables c'est-à-dire si $t < 500$.

Le calcul de l'âge par l'équation (2) ne peut se faire que par tâtonnements. Il est donc préférable d'utiliser une méthode graphique comme l'ont fait Wickman (1944) pour le calcul de l'âge par la méthode plomb-uranium-thorium, ou Evans et Goodman (1944) pour la méthode à l'hélium.

La table ci-contre donne les valeurs de Pb/N pour différentes valeurs entières de t , et pour différentes valeurs de F . Le choix des unités a été dicté par des raisons de commodité et il s'est révélé très pratique à l'usage.

Cette table permet de tracer un graphique de calcul de l'âge en portant en ordonnées les valeurs du rapport Pb/N et en

abscisses les valeurs de t . On trace la courbe pour $F = 0,71$, valeur adoptée pour le zircon lorsque F n'a pas été mesuré. Mais on trace également les différentes courbes pour des valeurs successives du rapport F de 0,2 en 0,2.

t	$F=0,00$	$F=0,20$	$F=0,40$	$F=0,60$	$F=0,71$	$F=0,80$	$F=1,00$
100	0,051	0,048	0,046	0,043	0,042	0,041	0,038
200	0,102	0,096	0,091	0,087	0,084	0,082	0,077
300	0,152	0,145	0,138	0,131	0,127	0,123	0,116
400	0,204	0,194	0,185	0,175	0,170	0,166	0,156
500	0,256	0,244	0,233	0,221	0,214	0,209	0,197
600	0,308	0,294	0,280	0,267	0,259	0,253	0,239
700	0,360	0,345	0,329	0,313	0,305	0,298	0,282
800	0,412	0,395	0,378	0,360	0,351	0,343	0,325
900	0,465	0,446	0,427	0,408	0,398	0,389	0,370
1000	0,518	0,498	0,478	0,457	0,446	0,436	0,416
1100	0,572	0,550	0,528	0,506	0,494	0,485	0,463
1200	0,625	0,602	0,579	0,557	0,544	0,533	0,511
1300	0,679	0,655	0,631	0,607	0,594	0,583	0,560
1400	0,733	0,708	0,683	0,659	0,645	0,634	0,610
1500	0,788	0,762	0,736	0,712	0,698	0,687	0,662
1600	0,842	0,816	0,791	0,766	0,752	0,740	0,715
1700	0,897	0,871	0,846	0,820	0,806	0,795	0,769
1800	0,952	0,927	0,901	0,876	0,862	0,851	0,826
1900	1,007	0,983	0,957	0,933	0,919	0,908	0,883
2000	1,063	1,039	1,015	0,991	0,977	0,967	0,942
2100	1,119	1,095	1,073	1,050	1,037	1,027	1,004
2200	1,175	1,153	1,132	1,111	1,099	1,089	1,067
2300	1,232	1,211	1,192	1,173	1,161	1,153	1,133
2400	1,289	1,271	1,253	1,236	1,226	1,219	1,201
2500	1,346	1,331	1,316	1,301	1,292	1,286	1,271
2600	1,403	1,391	1,379	1,368	1,361	1,356	1,344
2700	1,461	1,452	1,444	1,436	1,431	1,429	1,419
2800	1,519	1,514	1,510	1,507	1,504	1,502	1,498
2900	1,577	1,577	1,578	1,578	1,578	1,579	1,579
3000	1,635	1,640	1,646	1,652	1,656	1,658	1,664

Table pour la construction du graphique de calcul de l'âge. Valeurs du rapport Pb/N en fonction de l'âge t en millions d'années, et de l'activité relative de l'uranium F . Les teneurs en plomb Pb sont exprimées en microgrammes au gramme, et l'activité alpha spécifique totale N par milligramme de minéral et par heure.

La détermination de l'âge peut, en effet, être améliorée par la mesure de F , dont la valeur, même pour le zircon, n'est peut-être pas aussi constante que l'ont admis Larsen, Keevil et Harisson. Cette mesure peut se faire, soit par la méthode de discrimination sur plaques nucléaires développée par R. Coppens (1952), soit encore par analyse électronique du spectre alpha du zircon. Des essais sont actuellement en cours dans ce sens.

Pour le tracé du graphique on peut adopter l'échelle pratique suivante, qui donne des mesures précises :

Abscisses : 1 cm. pour 20 millions d'années

Ordonnées : 1 cm. pour une variation de 0,01 de Pb/N .

Ce graphique de grandes dimensions peut d'ailleurs être

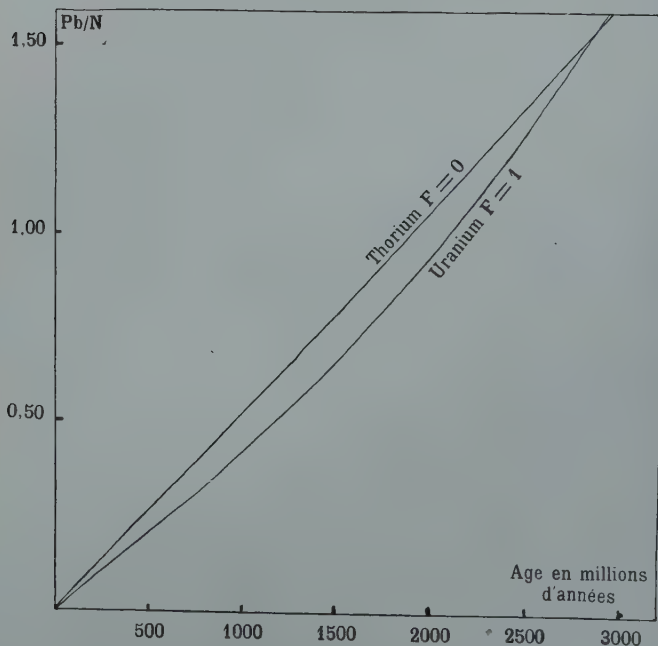


Fig. 1. — Allure du graphique de calcul de l'âge plomb-alpha. Pb : teneur en plomb en microgrammes au gramme ; N : activité spécifique alpha par milligramme et par heure ; F : activité alpha relative de l'uranium.

découpé en feuilles plus maniables. La figure montre l'allure du graphique pour les courbes extrêmes du thorium seul ($F = 0$) et de l'uranium seul ($F = 1$). On voit que la variation de F donne des écarts extrêmes pour $Pb/N = 0,77$ ($t = 1500$ à 1700 MA) alors que l'influence de F est nulle pour $Pb/N = 1,58$ ($t = 2900$ MA).

L'annexe ci-après donne le détail du calcul des coefficients A_1, A_2, A_3, \dots de l'équation (2).

Calcul de l'âge absolu.

Les éléments radioactifs intervenant dans la mesure de l'âge au plomb-alpha sont l'uranium 238 qui donne du plomb 206 en émettant 8 particules alpha ⁽¹⁾; l'uranium 235 qui donne du plomb 207 en émettant 7 particules alpha ⁽¹⁾; et le thorium 232 qui donne du plomb 208 en émettant 6 particules alpha ⁽¹⁾. L'uranium naturel des minéraux renferme, d'après Nier (1939), une proportion constante de 0,9928 uranium 238, pour 0,0072 uranium 235, en poids.

Calcul de l'âge en fonction des teneurs en thorium et uranium : Le nombre x d'atomes de plomb formés au bout d'un temps t est :

$$x = n (e^{\lambda t} - 1) \quad (3)$$

où n est le nombre d'atomes de l'élément radioactif au temps t , et λ la constante de désintégration de cet élément. On prendra comme unité de temps, pour t et λ , le million d'années.

Si P est la teneur en un des isotopes du plomb, M le poids atomique de ce plomb, p la teneur de l'élément radioactif dont il provient, et m le poids atomique de cet élément :

$$\Sigma P = \Sigma p \frac{M}{m} (e^{\lambda t} - 1)$$

En faisant cette somme pour les 3 éléments radioactifs présents :

$$Pb = k' (e^{\lambda' t} - 1) U + k'' (e^{\lambda'' t} - 1) U + k''' (e^{\lambda''' t} - 1) T \quad (4)$$

(1) Lorsque l'équilibre radioactif est atteint, ce qui est pratiquement réalisé pour les minéraux d'âge supérieur à 0,2 million d'années.

où Pb, U et T sont les teneurs du minéral en plomb, uranium et thorium, qui seront comptées en microgrammes au gramme, λ' , λ'' , λ''' les constantes de désintégration de l'uranium 238, de l'uranium 235 et du thorium 232, et k' , k'' , k''' des coefficients dont les valeurs sont les suivantes :

$$k' = 0,9928. 206/238 = 0,859$$

$$k'' = 0,0072. 207/235 = 0,634 \cdot 10^{-2}$$

$$k''' = 208/232 = 0,897$$

Calcul de l'âge en fonction de la radioactivité alpha. Nous désignerons par :

N : l'activité alpha spécifique du minéral par milligramme et par heure

N_U : l'activité alpha de l'uranium dans les mêmes unités.

N_T : l'activité alpha du thorium dans les mêmes unités.

$F = N_U/N$ l'activité relative de l'uranium.

Le nombre de particules alpha émises par l'uranium et le thorium en équilibre avec leurs descendants est (Yagoda 1952, p. 163) :

Pour l'uranium : $10,21 \cdot 10^4$ par gramme et par seconde.

Pour le thorium : $2,46 \cdot 10^4$ par gramme et par seconde.

Les activités spécifiques de l'uranium et du thorium dans le minéral sont alors respectivement :

$$N_U = 367,56 \cdot 10^{-3} \cdot U$$

$$N_T = 88,56 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

où les activités spécifiques N sont comptées par milligramme du minéral et par heure, et où U et T sont les teneurs du minéral en uranium et thorium, en microgrammes par gramme.

En portant les valeurs ci-dessus de U et T dans l'équation (4)

$$Pb = a (e^{\lambda' t} - 1) N_U + b (e^{\lambda'' t} - 1) N_U + c (e^{\lambda''' t} - 1) N_T \quad (5)$$

où Pb est compté en microgrammes au gramme, et où a, b,

c , sont des coefficients dont les valeurs sont, pour les unités choisies :

$$a = k'/367,56. 10^{-3} = 2,337$$

$$b = k''/367,56. 10^{-3} = 0,0172$$

$$c = k'''/88,56. 16^{-3} = 0,129$$

En utilisant les valeurs de $N_U = F.N$, et de $N_T = (1-F)N$ l'équation (5) devient :

$$Pb/N = a(e^{\lambda' t} - 1) F + b(e^{\lambda'' t} - 1) F - c(e^{\lambda''' t} - 1) F + c(e^{\lambda''' t} - 1) \quad (6)$$

En développant en série chacun des termes :

$$(e^{\lambda t} - 1) = \lambda t + \lambda^2 t^2 + \lambda^3 t^3 \dots$$

on obtient l'équation (2) avec les valeurs suivantes des coefficients :

$$A_1 = (a \lambda' + b \lambda'' - c \lambda''') F + c \lambda'''$$

$$A_2 = (a \lambda'^2 + b \lambda''^2 - c \lambda'''^2) F + c \lambda'''^2$$

$$\dots$$

$$A_n = (a \lambda'^n + b \lambda''^n - c \lambda'''^n) F + c \lambda'''^n$$

On a adopté pour le calcul les valeurs ci-après des constantes de désintégration (d'après Nier 1941) en millions d'années puissance -1 :

$$\text{Uranium 238} : \lambda' = 1,535. 10^{-4} \text{ MA}^{-1}$$

$$\text{Uranium 235} : \lambda'' = 9,72. 10^{-4} \text{ MA}^{-1}$$

$$\text{Thorium 232} : \lambda''' = 0,499. 10^{-4} \text{ MA}^{-1}$$

Les valeurs des coefficients sont alors, avec les unités choisies :

$$A_1 = (5,054 - 1,300 F) 10^{-4} \quad A_5 = (0,003 + 12,55 F) 10^{-20}$$

$$A_2 = (1,261 + 2,303 F) 10^{-8} \quad A_6 = 20,12. F. 10^{-24}$$

$$A_3 = (0,210 + 3,838 F) 10^{-12} \quad A_7 = 27,88. F. 10^{-28}$$

$$A_4 = (0,026 + 6,904 F) 10^{-16} \quad A_8 = 33,87. F. 10^{-32}$$

Les termes suivants n'introduisent plus qu'une correction inférieure à 0,2 % pour $t < 3000$.

BIBLIOGRAPHIE

- COPPENS R. (1952). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 75, n^{os} 1-3, 57.
- EVANS R. D., et GOODMAN C. (1944). — *Phys. Rev.*, U.S.A., 65, 2^e sér., 216.
- LARSEN E. S., KEEVIL N. B., et HARRISON H. C. (1952). — *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 63, 1045.
- NIER A. O. (1939). — *Phys. Rev.*, U.S.A., 55, 150.
- NIER A. O., THOMPSON R. W., et MURPHEY B. F. (1941). — *Phys. Rev.*, U.S.A., 60, 112.
- ROQUES, M. (1956). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 242, 528.
- WICKMAN F. E. (1944). — *Sveriges geol. Unders.*, sér. C, n^o 458.
- YAGODA H., (1949). — *Radioactive measurements with nuclear emulsions*, J. Wiley, New York.
-

SUR QUELQUES FONCTIONS INTÉRESSANTES A CONSIDÉRER AU COURS DE LA DÉTERMINATION D'UNE STRUCTURE CRISTALLINE ⁽¹⁾

PAR J. CLASTRE, R. GAY, J. HOUSTY, P. ROMAIN,

Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Bordeaux.

Sommaire. — Les auteurs considèrent les transformées de Fourier de la série des valeurs absolues, de la série des cubes, et de la série des signes des facteurs de structures; après en avoir analysé succinctement les propriétés les plus intéressantes, ils indiquent l'usage qu'on peut en faire.

Introduction.

La détermination d'une structure cristalline s'effectue en passant par deux stades successifs :

1° le choix d'une « structure de départ » suffisamment bonne; ce choix résulte d'hypothèses diverses (hypothèses chimiques), d'interprétations plus ou moins personnelles (de la fonction de Patterson), d'estimations plus ou moins précises (méthodes « directes » de détermination de la probabilité des signes des facteurs de structures les plus importants);

2° l'« affinement » de cette structure suivant des procédés quasi-automatiques (méthodes de plus grande pente, des moindres carrés, des fonctions-différences).

Le premier stade est de beaucoup le plus difficile et le « coefficient personnel » y joue un rôle certain :

Il s'agit en somme de trouver une structure qui réunisse en elle le plus de garanties de toutes sortes et qui corresponde au mieux aux mêmes intensités diffractées que l'on a mesurées à l'intérieur d'une sphère aussi large que possible du domaine réciproque.

(1) Manuscrit reçu le 8 février 1956.

La seule fonction utilisée à ce stade est le « carré de convolution » de la structure ou fonction de Patterson :

$$p(xy\zeta) = \text{T. F.} \{ \sum_h |F(h)|^2 \}$$

On sait qu'elle donne, *théoriquement*, toutes les distances interatomiques de la structure, et que, si elle pouvait *pratiquement* les donner toutes, la structure serait entièrement résolue (Clastre, Garrido, Pisot et Gay, 1952). Son défaut réside dans l'empêchement des « pseudoatomes » qui la composent : ceux-ci, en général trop nombreux, s'interpénètrent, si bien que la fonction de Patterson se laisse difficilement analyser et qu'elle fournit relativement peu de renseignements.

On a démontré par ailleurs (*ibid.*, 1952) que le remède à cette insuffisance serait de pouvoir « ponctualiser » les pseudoatomes, pour les rendre distincts les uns des autres. Mais cette ponctualisation ne pourrait être atteinte qu'en utilisant la série :

$$\sum_h \frac{|F(h)|^2}{f^2}$$

étendue à l'infini ; ce qui exigerait une détermination extrêmement précise des intensités diffractées (mesurées à très basse température et avec une radiation de très faible longueur d'onde) et une connaissance parfaite des facteurs de diffusion des atomes. Encore faut-il remarquer que l'utilisation de ces facteurs-réduits ne se justifie vraiment que si le cristal n'est formé que d'une seule sorte d'atome.

De toutes façons, le spectre de diffraction étant rapidement limité, la ponctualisation serait loin d'être atteinte, et la fonction de Patterson devrait encore être interprétée.

Notre but est de prendre en considération d'autres fonctions, qui sont susceptibles, en certains cas, de compléter, plus ou moins heureusement, les renseignements tirés de la fonction de Patterson.

Ce sont les fonctions suivantes :

$$q(xy\zeta) = \text{T. F.} \sum_h |F(h)|$$

$$r(xy\zeta) = \text{T. F.} \sum_h F(h)^3$$

$$s(xy\zeta) = \text{T. F.} \sum_h S(h)$$

I. La fonction $q(xyz) = \mathbf{T. F.} \{ \sum_h |\mathbf{F}(h)| \}$.

Tous les coefficients de cette série de Fourier sont positifs. Cette fonction est proche parente de la fonction de Patterson.

Il est en effet digne de remarque que, quelle que soit la structure, l'analogie entre les fonctions $p(xyz)$ et $q(xyz)$ reste frappante. $q(xyz)$ présente les mêmes « pseudoatomes » que la fonction de Patterson, mais *avec plus de netteté*.

La comparaison entre ces deux fonctions résulte de la relation :

$$|\mathbf{F}(h)|^2 = |\mathbf{F}(h)| |\mathbf{F}(h)|$$

qui signifie que $p(xyz)$ est encore le carré de convolution de $q(xyz)$, au même titre que de la fonction de densité $\rho(xyz)$.

Mais nous pouvons encore écrire :

$$|\mathbf{F}(h)|^2 = |\mathbf{F}(h)| \Phi(\vec{\mathbf{R}})$$

$\Phi(\vec{\mathbf{R}})$ est une fonction continue, positive, dont les valeurs deviennent égales à $|\mathbf{F}(h)|$ pour $\mathbf{R} = h$.

Notons que cette fonction peut être tracée d'une manière aussi directe que possible, en s'appuyant sur les valeurs $\mathbf{F}(h) = 0$: elle n'est jamais nulle.

Considérée dans l'espace réciproque, elle peut être assez irrégulière, mais ces irrégularités se présentent comme des accidents locaux : l'allure générale est celle de la fonction :

$$f(\mathbf{R}) \sqrt{\mathbf{N}} \quad (5)$$

\mathbf{N} est le nombre d'atomes,

$f(\mathbf{R})$ est le facteur de diffusion de l'atome.

$\Phi(\mathbf{R})$ joue donc un rôle analogue à celui d'un facteur de diffusion atomique ; nous pouvons écrire :

$$|\mathbf{F}(h)| \simeq \frac{|\mathbf{F}(h)|^2}{f}$$

et par suite :

$$q(xyz) \simeq p'(xyz)$$

$p'(xyz)$ est la fonction de Patterson demi-ponctualisée :

$$p'(xyz) = \text{T. F.} \left\{ \sum_h \frac{|F(h)|^2}{f} \right\}$$

Cette analogie est la raison pour laquelle $q(xyz)$ ressemble à $p(xyz)$: les pseudoatomes y sont à la même place, mais paraissent plus distincts. Par contre ils sont plus ou moins déformés : cela est dû aux accidents locaux dont nous parlions tout à l'heure.

On peut se demander quel est l'avantage de se servir des termes $|F(h)|$ plutôt que des termes $\frac{|F(h)|^2}{f}$. On introduit des erreurs relatives considérables sur les premiers termes de la série, mais ces erreurs ne déforment que le modelé grossier de la fonction $p'(xyz)$.

Les détails de la fonction $p'(xyz)$ sont déterminés par les derniers termes de la série : les erreurs relatives introduites en se servant des termes $|F(h)|$ sont alors moins élevées que lorsqu'en se sert des termes $\frac{|F(h)|^2}{f}$; ainsi les détails fins de la fonction $q(xyz)$ sont plus justes que ceux de la fonction $p'(xyz)$.

On remarquera encore que, si la structure comprend plusieurs sortes d'atomes, on ne peut plus, théoriquement, ponctualiser la fonction de Patterson : lorsqu'on utilise les termes $|F(h)|^2 / \sum_i f_i$, on introduit des erreurs grossières ; celles-ci sont évitées en utilisant les termes $|F(h)|$.

Il y a lieu de comparer les fonctions :

$$q'(xyz) = \text{T. F.} |F(h)| / f$$

$$p''(xyz) = \text{T. F.} |F(h)|^2 / f^2$$

$p''(xyz)$ est théoriquement la fonction de Patterson ponctualisée : les pseudoatomes y sont devenus des masses ponctuelles.

$q'(xyz)$ n'est pas une distribution de masses ; mais cette fonction continue présente des pics aigus sur les positions des pseudoatomes ponctuels, environnés d'un moutonnement

assez indistinct où les valeurs négatives dominent. C'est sans doute la raison pour laquelle la fonction $q(xyz)$ paraît mieux ponctualisée que la fonction $p'(xyz)$.

Application : la fonction $p(xyz)$ sera utilisée pour préciser les détails de la fonction de Patterson, ou pour corriger ceux qui apparaissent dans la fonction $p'(xyz)$.

Les figures ci-jointes s'appliquent à un cas particulièrement simple de fonction de Patterson (fig. 1).

II. La fonction $s(xyz) = \mathbf{T. F.} \{ \sum_h \mathbf{S}(h) \}$.

On définit les termes $\mathbf{S}(h)$ par le quotient $\mathbf{F}(h)/|\mathbf{F}(h)|$: les termes $\mathbf{S}(h)$ sont égaux à $+1$ ou -1 suivant que le facteur de structure $\mathbf{F}(h)$ est positif ou négatif.

On remarquera que l'on peut encore écrire :

$$|\mathbf{F}(h)| = \mathbf{S}(h) \cdot \mathbf{F}(h)$$

par suite :

$$q(xyz) \leq s(xyz) \mathbf{X} \rho(xyz) \quad (\text{convolution})$$

Dans la mesure où $q(xyz)$ ressemble à la fonction de Patterson, la fonction $s(xyz)$ doit donc ressembler à la structure $\rho(xyz)$.

C'est en effet ce que l'on peut constater avec n'importe quelle structure : figure 2.

La fonction $s(xyz)$ présente des pics sur les positions atomiques, mais, évidemment les atomes y sont très déformés.

Cette propriété peut s'expliquer de la manière suivante :

Si l'on écrit :

$$\mathbf{S}(h) = \mathbf{F}(h) \cdot 1 / |\mathbf{F}(h)|$$

on en déduit que :

$$s(xyz) = \rho(xyz) \mathbf{X} [q(xyz)]^{-1*}$$

$q(xyz)^{-1*}$ est l'inverse de convolution de la fonction $q(xyz)$.

Nous dirons, en utilisant l'analogie optique du produit de convolution, que c'est la « fonction de dissipation » qui transforme $q(xyz)$ en une masse unique à l'origine. Par ailleurs cette « fonction » $q(xgz)^{-1*}$ ne pourrait être analysée utilement que par la théorie des distributions du mathématicien L. Schwartz; nous laisserons cette question de côté.

Ce qui nous intéresse, c'est qu'elle joue elle-même, par rapport à la structure $\rho(xyz)$, le rôle d'une fonction de dissipation : elle déforme les atomes de la structure, sans les déplacer.

L'analogie entre la fonction $s(xyz)$ et la structure $\rho(xyz)$ suggère quelques remarques :

Lorsque l'on calcule :

$$\rho(xyz) = \text{T. F.} \{ \sum_h S(h) |F(h)| \}$$

la position des atomes est due presque entièrement à la contribution des signes; les valeurs absolues des facteurs de structures donnent leurs formes réelles aux atomes ainsi placés.

En d'autres termes, la position des maxima de la structure $\rho(xyz)$ dépend presque uniquement des signes choisis et presque pas des valeurs absolues des facteurs de structure.

Or, dans le premier stade de détermination d'une structure, quand on jette les bases d'une structure de départ, le premier soin que l'on a, est de calculer la fonction

$$\rho_1(xyz) = \text{T. F.} \{ \sum_h S(h) |F(h)| \}$$

avec les signes choisis qui correspondent à cette structure de départ. Et on se félicite, si la fonction $\rho_1(xyz)$ représente la structure de départ sans trop de déformations. La remarque précédente remettra les choses en place : on ne peut manquer de retrouver des amas de densités là où on a placé les atomes dans la structure de départ. Si donc la structure de départ est fausse, la fonction $\rho_1(xyz)$ ne nous le dira pas : ce n'est que plus tard que nous nous en apercevrons, par l'impossibilité où nous sommes d'affiner cette structure jusqu'à ce que le facteur de reliabilité R arrive à une valeur honorable.

a

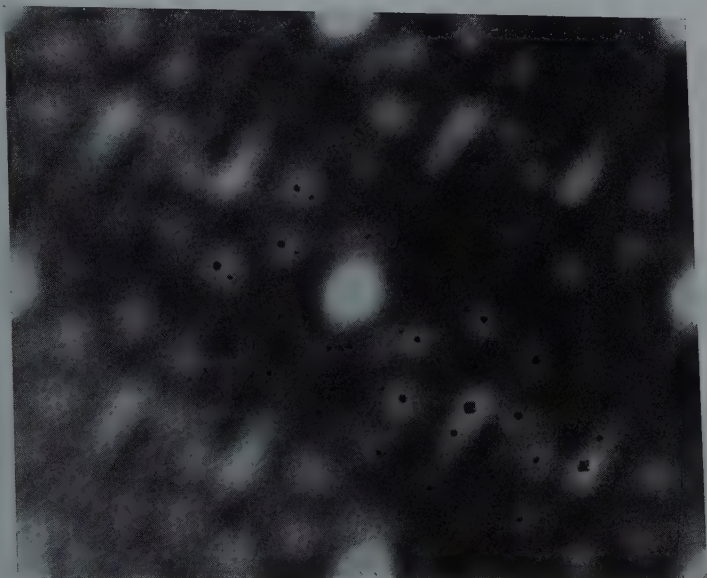
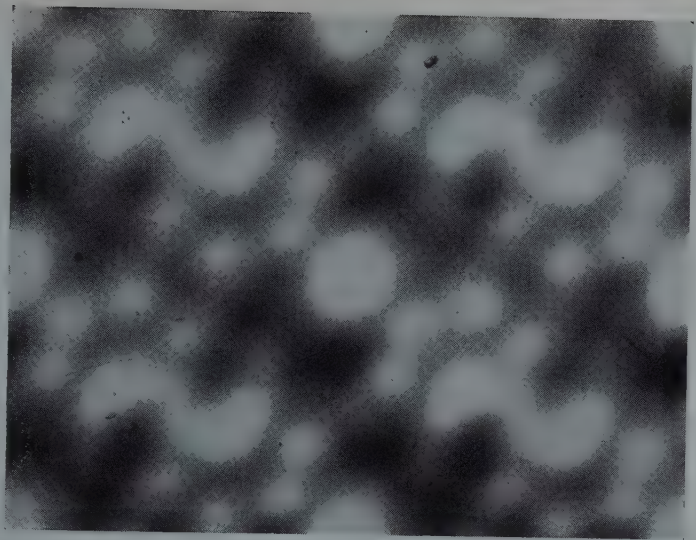
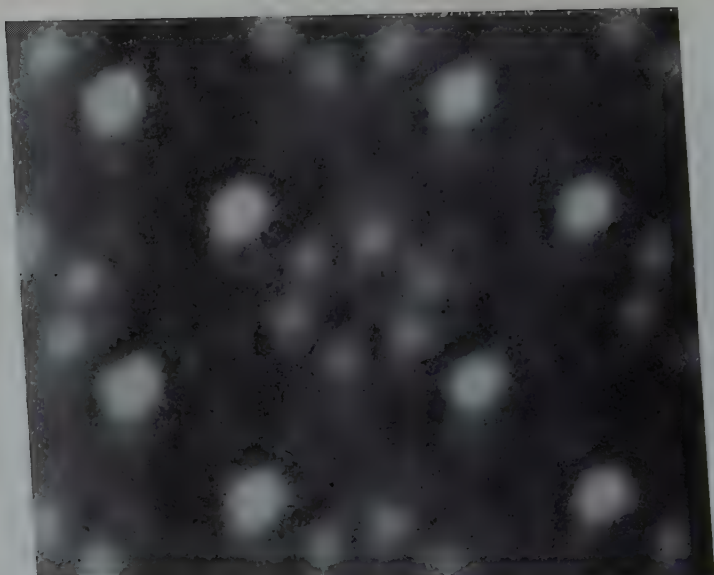


FIG. 1. — Comparaison de la fonction de Patterson et de la fonction $q(xy)$:

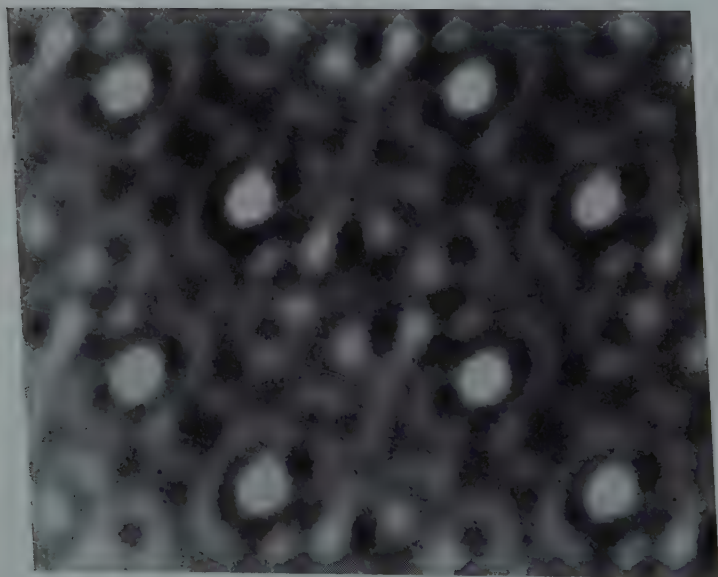
$$a) p(xy) = \text{T. F.} \left\{ \sum_{h,k} |F(hk0)|^2 \right\}$$

$$b) q(xy) = \text{T. F.} \left\{ \sum_{h,k} |F(hk0)| \right\}.$$

a



b



Les figures 1 et 2 se rapportent toutes à la projection sur le plan perpendiculaire à z , de la structure du *p*-dichloro-benzène triclinique Housty, J., 1956¹. Les synthèses de Fourier sont effectuées optiquement avec le photosommateur de G. v. Eller.

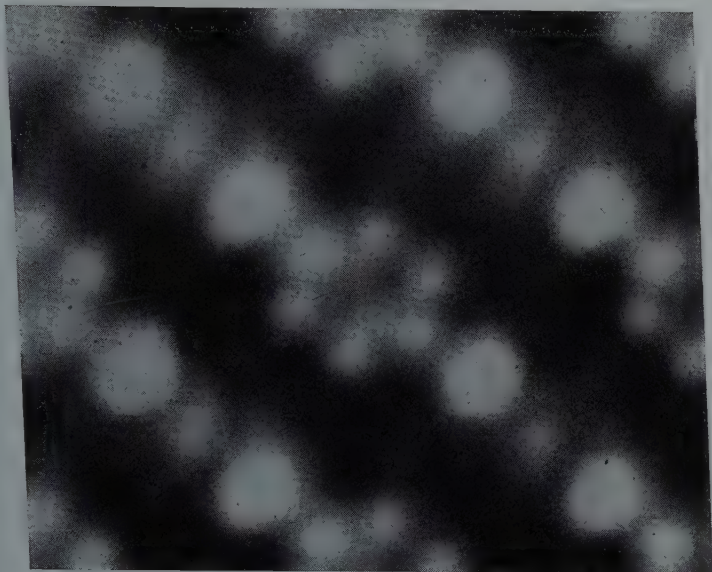


FIG. 2. — Comparaison de la fonction de densité avec les fonctions $s(xy)$ et $r(xy)$:

$$a) \rho(xy) = \text{T. F.} \left\{ \sum_h \sum_k F(hk0) \right\}$$

$$b) s(xy) = \text{T. F.} \left\{ \sum_h \sum_k S(hk0) \right\}$$

$$c) r_1(xy) = \text{T. F.} \left\{ \sum_h \sum_k S(hk0) |F_{hk0}|^2 \right\}$$

Application : Il n'est pas inutile, lorsque l'on a choisi une structure de départ, de comparer la fonction $\rho_1(xyz)$ avec la fonction-signe correspondante $s(x\bar{y}z)$ (fig. 2).

III. La fonction $r(xyz) = \text{T. F.} \{ \sum_h F(h)^3 \}$.

On remarquera que $F(h)^3 = F(h) \cdot |F(h)|^2$
cela signifie que :

$$r(xyz) = \rho(xyz) \star p(xyz)$$

$r(xyz)$ est le produit de convolution de la structure par sa fonction de Patterson.

Pour des raisons de rapidité de calcul, il est aussi intéressant de calculer :

$$r_1(xyz) = T. F. \{ \sum_h S(h) |F(h)|^2 \}$$

$$r_1(xyz) = s(xyz) \star p(xyz)$$

puisque $s(xyz)$ et $p(xyz)$ sont comparables, $r_1(xyz)$ et $r(xyz)$ sont aussi comparables : ils présentent leurs maxima aux mêmes points.

Cette fonction $r(xyz)$ n'est intéressante à appliquer que dans le cas d'une *structure à atome lourd*. C'est en effet le seul cas où nous pourrions préciser à l'avance un assez grand nombre de signes.

On sait que la fonction de Patterson de ces structures permet de déterminer directement et sans ambiguïté les positions des atomes lourds (méthode de superpositions : Clastre, J., Garrido, J. et Gay, R., 1952). On sait, d'autre part, que ces atomes lourds imposent leurs signes à la majorité des facteurs de structures $F(h)$.

On peut, par exemple, se baser sur la règle de sécurité suivante : $F_M(h)$ étant la contribution de l'atome lourd à $F(h)$, $F_M(h)$ donnera son signe à $F(h)$, si $|F_M(h)|$ et $|F(h)|$ sont toutes les deux supérieures à $k \sum_i f_i$, ou du même ordre de grandeur que $k \sum_i f_i$.

$\sum_i f_i$ est le maximum que peut atteindre la contribution des atomes légers ; k est un coefficient qui se rapproche de \sqrt{n} , d'autant plus que h est plus élevé (Wilson, A. J. C., 1942) ; n est le nombre d'atomes légers. Les termes dont le signe reste indéterminé sont : a) ceux dont la valeur absolue est faible : leur cube est négligeable ; b) ceux pour lesquels la contribution $F_M(h)$ est faible, alors que la contribution des atomes légers ne l'est pas.

On pourra donc calculer une fonction :

$$r'(xyz) = T. F. \{ \sum_h F(h)^3 \}$$

résultante d'une série incomplète, où ne manque qu'un *petit nombre* de termes non négligeables, $r'(xyz)$ sera donc peu différente de $r(xyz)$.

Or cette fonction, considérée comme le produit de convolution de la structure par la fonction de Patterson, présente une grande analogie avec la structure $\rho(xyz)$: les amas de densités s'y trouvent sur les positions des atomes, mais le poids des atomes légers s'y trouve augmenté par rapport à celui des atomes lourds. Ainsi, les atomes de carbone sont à peine visibles sur la fonction $\rho(xyz)$, lorsque la structure possède en même temps des atomes d'iode ; ils apparaissent franchement sur la fonction $r(xyz)$.

Soit une structure formée de n atomes légers de masse a et de N atomes lourds de masse ka .

La fonction de Patterson comprendra :

un pseudoatome à l'origine de masse $(Nk^2a^2 + na^2)$;
des pseudoatomes lourds (k^2a^2) , des pseudoatomes mi-lourds (ka^2) , des pseudoatomes légers (a^2) ;
les amas de densité sur la fonction $r(xyz)$ seront sur les positions des atomes lourds :

$$\begin{aligned} A &= ka(Nk^2a^2 + na^2) + (N-1)kak^2a^2 + naka^2 \\ &= ka^3(2Nk^2 + 2n - k^2) \end{aligned}$$

sur les positions des atomes légers :

$$\begin{aligned} B &= a(Nk^2a^2 + na^2) + (n-1)aa^2 + Nkaka^2 \\ &= a^3(2Nk^2 + 2n - 1). \end{aligned}$$

Le rapport des masses lourdes aux masses légères, qui était égal à k dans la structure est devenu :

$$k \frac{2Nk^2 + 2n - k^2}{2Nk^2 + 2n - 1}$$

il a donc diminué. On voit que la méthode est encore avantageuse pour le composé iodé d'une molécule organique de 20 atomes par exemple ; on calculera que la masse relative des atomes de C est multipliée par 1,5 environ.

En dehors de ces amas de densité, localisés sur les positions des atomes, la fonction $r(xyz)$ présentera d'autres amas ; les plus importants : k^3a^3 ; mais leurs positions bien

particulières les fait reconnaître facilement : ils sont disposés comme les atomes lourds, mais à une échelle $\times 3$.

Les autres amas de densité sont négligeables.

Il est encore possible d'améliorer le résultat obtenu en faisant disparaître les atomes lourds. En effet les termes $F(h)$ employés étant du même signe que la contribution $F_M(h)$ des atomes lourds, on a le droit de retrancher ces contributions (fig. 2c).

La fonction :

$$r''(xyz) = T.F. \{ \sum_h [F(h) - F_M(h)]^3 \}$$

ou la fonction presque équivalente :

$$r''(xyz) = T.F. \{ \sum_h S'(h) [F(h) - F_M(h)]^2 \}$$

$S'(h)$ est le signe de la différence $F(h) - F_M(h)$

donnera les positions des atomes légers avec plus de contraste que la fonction $r'(xyz)$ ou $r_1'(xyz)$.

Application : On se demandera pourquoi utiliser les fonctions $r(xyz)$ plutôt que la règle plus simple de Robertson (Beevers, C. A. et Robertson, J. H., 1950), on sait, en effet, que, lorsque la structure comporte un atome lourd, la position de la molécule légère se déduit facilement de l'examen de la fonction de Patterson aux alentours de son origine : les pseudoatomes mi-lourds dessinent la molécule légère et donnent sa position par rapport aux atomes lourds dans la structure.

Cette règle n'est plus applicable dès que la molécule légère est un peu volumineuse, ou dès que la symétrie cristalline est trop élevée. Dans l'un et l'autre cas, l'accumulation des pseudoatomes au voisinage de l'origine est telle que la fonction de Patterson est illisible.

Conclusion.

Nous espérons avoir montré, par cet aperçu, l'intérêt qu'il y aurait, dans la détermination d'une structure, avant de

choisir une structure de départ, de considérer d'autres fonctions que la fonction de Patterson.

Des considérations précédentes résulte une remarque d'ordre général :

Chaque fois qu'on utilise *les signes* des facteurs de structure on voit apparaître une fonction qui présente des analogies avec la structure, quelle que soit la valeur numérique attachée à ces signes.

Chaque fois qu'on utilise les *valeurs absolues* des facteurs de structure, on voit apparaître une fonction qui présente des analogies avec la fonction de Patterson, à condition que les valeurs numériques choisies varient dans le même sens que celles des facteurs de structure.

BIBLIOGRAPHIE

- BEEVERS, C. A. et ROBERTSON, J. H. (1950). — *Acta Cryst.*, **3**, 164.
 CLASTRE, J., GARRIDO, J. et GAY, R. (1952). — Arch. Orig. Centre Documentation C. N. R. S., n° 327, février.
 CLASTRE, J., GAY, R. et PISOT, Ch. (1952). — Arch. Orig. Centre Documentation C. N. R. S., n° 328, février.
 HOUSTY, J. (1956). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **242**, 267.
 WILSON, A. J. C. (1942). — *Nature*, G. B., **150**, 152.
-

LES MASSIFS D'ANORTHOSITO-NORITES DU SUD DE MADAGASCAR ET LEUR MINÉRALISATION DE FERRI-ILMÉNITE

PAR J. BOULANGER,

Service Géologique de Madagascar, Tananarive.

Sommaire. — Les anorthosito-norites forment dans le Sud de Madagascar plusieurs massifs importants subinterstratifiés dans les séries de base du Système du Graphite-Manganèse. Chaque unité montre typiquement un noyau de roches grenues grossièrement cristallisées et curieusement déformées allant des anorthosites aux hypersthénites, et une zone périphérique gneissique montrant des passages progressifs aux schistes cristallins contigus. L'ensemble renferme des minéralisations de ferri-ilménite en liaison avec les hypersthénites. Nos études concluent à une nature métamorphique de l'ensemble, considérant ces gabbros comme des roches formées par « ultra-métamorphisme » rentrant de façon typique dans le cadre charnockitique de la région avoisinante.

Une des particularités géologiques du Sud de Madagascar est la présence de plusieurs massifs importants d'anorthosito-norites nettement délimités (Ankafotia, Saririaky, Manambahy, Volovolo).

La distribution de ces massifs s'est faite de façon harmonique dans le socle précambrien suivant le même niveau stratigraphique qui est celui de la Série graphiteuse de base de l'Ampanihy (Système du Graphite), et encore celui de la formation manganésifère du Sud analogue à la Série indienne des gondites du Système de Dhárwar.

Chacune des unités gabbroïques montre typiquement une zone centrale massive très développée renfermant des roches grossièrement cristallisées et curieusement déformées allant des anorthosites aux hypersthénites, et une zone périphérique gneissique relativement mince montrant des passages très rapides mais progressifs des anorthosites aux schistes cristal-

lins encaissants. La seule différence marquante entre toutes ces roches réside dans le pourcentage relatif des éléments et non dans la nature des espèces minérales qui se limitent essentiellement à un plagioclase du type labrador-bytownite et au pyroxène hypersthène. Cette composition minéralogique extrêmement simple est encore remarquablement constante dans toute la masse des séries anorthosito-noritiques malgaches. Ainsi l'ensemble des caractères de ces séries, considérées tant au point de vue minéralogique que structural, met en relief la parenté étroite qui lie la masse des roches grenues centrales à la bordure de roches gneissiques et incite à leur conférer une origine commune. La composition minérale semble encore devoir impliquer un équilibre physico-chimique parfait en accord avec le faciès métamorphique catazonal à granulites et charnockites de la région avoisinante.

Les anorthosito-norites malgaches renferment des minéralisations d'ilménite, reconnues en place en liaison avec les concentrations d'hypersthène, mais qui se manifestent essentiellement par des épandages de minerai éluvionnaire. Dans les gîtes en place, l'ilménite se présente en cristaux disséminés apparaissant comme constituant très accessoire des anorthosites et des leuconorites, ou bien en amas associée au pyroxène dans les hypersthénites, ou encore en filons rectilignes à bords francs avec ou sans hypersthène dans toute la série anorthosito-noritique, ou finalement avec les minéraux ferro-magnésiens en lits alternant avec des rubans plagioclasiques stériles dans les roches feuilletées de bordure.

L'analyse minéralogique et chimique montre que le minerai est toujours une ferri-ilménite homogène et non ferro-magnétique pauvre en fer ferrique (5 % de Fe_2O_3 en pourcentage moléculaire), qu'accompagne un peu de rutil et d'hématite. La teneur en TiO_2 est constante de l'ordre de 50 % en poids. Ces caractéristiques placent nos minerais à l'extrémité D du domaine DD' du diagramme des constitutions moléculaires de R. Chevalier, J. Bolfa et S. Mathieu (1955), c'est-à-dire dans la zone d'existence des ferri-ilménites homogènes, résultat en accord avec les observations minéralogiques.

Du point de vue génétique, on a d'abord vu à ces gros massifs anorthosito-noritiques des caractères magmatiques certains, mais nos études plus récentes (1953-1955) concluent à une nature métamorphique, considérant ces gabbros comme des roches formées par « ultramétamorphisme » rentrant typiquement dans le faciès granulite-charnockite de P. Eskola (1921). Ce point de vue s'appuie principalement sur l'apparition des anorthosito-norites de faciès « igné » indiscutablement catazonal dans le cadre régional des séries catamétamorphiques du Système du Graphite, sur la structure des roches tantôt massives et grossières, tantôt feuilletées et granulées, mais toujours déformées, ainsi que sur l'existence au sein des massifs d'enclaves de schistes cristallins qui, bien que complètement isolées, conservent leur orientation originelle en continuité avec les schistes cristallins extérieurs.

Dans le cadre de l'hypothèse « magmatiste », on envisageait les minéralisations d'ilménite comme des ségrégations tardives à partir du magma gabbroïque. Dans l'acceptation de l'hypothèse « métamorphiste », on peut concevoir que lors du métamorphisme granulitique, le titane et le fer sont chassés des réseaux silicatés et s'expriment sous forme de mélanges complexes d'oxydes. Ce mécanisme est admissible du fait que, comme l'a montré H. Ramberg (1948), les minéraux du faciès amphibolite tels que la hornblende, la biotite et le sphène sont plus riches en titane et fer que leurs correspondants du métamorphisme catazonal tels que l'hypersthène; le métamorphisme progressif aboutissant au faciès granulite peut donc libérer la quantité de titane et de fer, nécessaire à la constitution des gîtes d'ilménite.

Finalement il semble que les anorthosito-norites malgaches doivent être rapprochées des charnockites qu'elles accompagnent dans les séries ampanihyennes. Le problème des anorthosites ne ferait ainsi à Madagascar qu'un avec celui plus vaste des charnockites.

BIBLIOGRAPHIE

- BOULANGER, J. (1934). — *Étude géologique des formations cristallines de la région du Vohibory (Madagascar)*. Thèse, Nancy.
- CHEVALIER, R., BOLFA, J. et MATHIEU S. (1953). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 78, 307.
- ESKOLA, P. (1921). — *Norsk geol. T.*, G. 143.
- RAMBERG, H. (1948). — *Econ. Geol.*, U.S.A., 43, 553.
-

SUR LA SERPENTINISATION DE L'OLIVINE

PAR V. MARMO,

Geological Survey Department, Freetown, Sierra Leone.

Sommaire. — Les serpentines des Kangari Hills (Sierra Leone) contiennent des grains de chromite et de magnétite présentant une structure maillée (« *Maschenstruktur* »), formée de filets de chrysotile, identique à la structure maillée, bien connue, de l'olivine. Une structure analogue, avec filets de séricite, est signalée dans des grains de mispickel. A partir de ces faits, et en s'appuyant sur les expériences de laboratoire, une révision de l'opinion généralement admise, que la structure maillée de l'olivine est toujours le résultat d'une « serpentinisation » de l'olivine, est proposée.

On a généralement admis comme certain que, dans les serpentines contenant des grains inaltérés d'olivine, la formation des minéraux de la serpentine ⁽¹⁾ est due à la serpentinitisation de l'olivine. En particulier, la présence d'un réseau de filets de chrysotile (structure maillée) dans les cristaux d'olivine, a été interprétée comme une preuve d'une altération fissurale, métasomatique, de l'olivine en minéraux de la serpentine. Une telle altération serait due à un apport d'eau (et de silice) dans des conditions convenables.

Cependant, les expériences récentes de Yoder [1952] ont montré que la serpentinitisation de l'olivine est difficile à réaliser dans des conditions hydrothermales. En outre, dans ses expériences, Yoder a trouvé que, dans des conditions hydrothermales (en présence d'un excès d'eau), la cristallisation de verres, ayant la composition de minéraux de la serpentine, donne toujours aussi des cristaux de forstérite. La formation d'olivine en même temps que de minéraux de la serpentine est due, d'après Yoder, à une perte locale de silice.

(1) *N.D.T.* Suivant l'usage courant en France, le nom de serpentine s'applique à la roche (anglais : *serpentinite*) et non au groupe chrysotile-antigorite qui est ici désigné par « minéraux de la serpentine ».

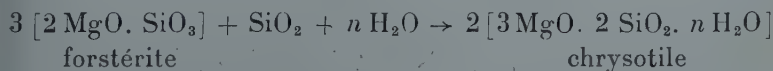
Cette opposition, entre les théories sur la serpentinitisation de l'olivine dans les roches naturelles et les expériences de laboratoire portant sur cette serpentinitisation, m'a incité à approfondir l'étude des serpentines du centre du Sierra Leone. Une partie des résultats obtenus est exposée ici.

Olivine, chrysotile, antigorite.

Les serpentines des Kangari Hills, dans le centre du Sierra Leone, sont formées principalement d'antigorite, et elles peuvent contenir aussi (et il en est généralement ainsi) beaucoup de trémolite. Elles peuvent aussi contenir de petits grains d'olivine fraîche, souvent parcourus par un réseau de minces veinules de chrysotile. Ce réseau correspond évidemment au système de fissures du cristal d'olivine ; une telle structure a reçu le nom de « structure maillée » (*Machenstruktur* de la terminologie allemande).

On sait qu'il existe deux minéraux de la serpentine de composition voisine : le chrysotile et l'antigorite. C'est toujours le chrysotile qui apparaît dans la « structure maillée » ; il peut aussi donner de minces veinules parcourant la roche, mais il ne forme jamais (dans les Kangari Hills) la masse principale de la serpentine qui est invariablement constituée d'antigorite. Les contacts entre le chrysotile et l'antigorite d'une part, entre le chrysotile et l'olivine d'autre part, sont toujours bien définis et brutaux. La fig. 1 montre des cristaux d'olivine avec un réseau de veinules de chrysotile, dans un schiste à trémolite. Aucun indice de transformation du chrysotile en antigorite n'a été observé ici.

La relation chimique entre l'olivine et le chrysotile peut s'exprimer par l'équation suivante :



Par conséquent un apport, à la fois, de silice et d'eau est nécessaire pour que se produise une serpentinisation fissurale de l'olivine. Cependant, les veinules de quartz sont très rares

dans les serpentines du centre du Sierra Leone ; on ne peut en tirer aucune preuve de « silicification » de l'olivine.

Cependant, si, malgré cela, une telle serpentinisation de l'olivine s'est réellement produite, elle a invariablement donné, d'une manière bien définie, du *chrysotile* et non de

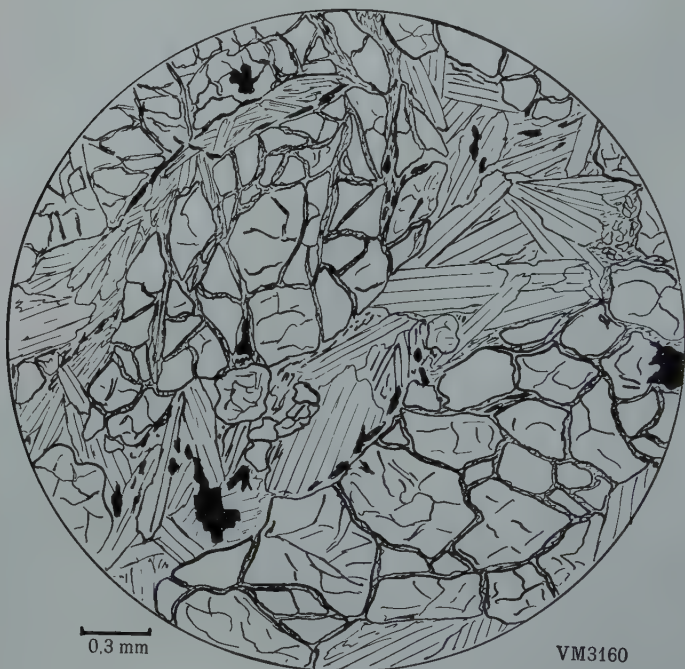


FIG. 1. — Cristal d'olivine dans une serpentine à trémolite montrant une structure maillée (*Machenstruktur*) bien développée. Les contacts entre l'olivine et le chrysotile sont assez brutaux. (Lumière naturelle.) Kangari Hills.

l'antigorite, qui est le constituant principal de la masse des serpentines. Par conséquent, si l'ensemble de la roche est essentiellement le résultat d'une serpentinisation, le chrysotile a dû se former en premier lieu puis se transformer en antigorite. Il est alors intéressant d'examiner la relation chrysotile-antigorite.

Roy et Roy [1954] ont montré que la transformation du

chrysotile en antigorite n'est pas un simple phénomène allotropique, mais qu'elle exige une addition d'alumine. Par conséquent, l'antigorite diffère du chrysotile, au point de vue chimique, en ce qu'elle renferme un peu d'alumine dans son réseau. Yoder [1952, p. 579] a décrit un minéral de la serpentine aluminifère, qu'il a obtenu dans ses expériences dans des conditions hydrothermales. Selon lui, la composition de ce minéral est celle du clinocllore : $5 \text{ MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ SiO}_2 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$. Il peut bien être voisin de l'antigorite la plus aluminifère. De toutes façons, la transformation du chrysotile en antigorite est liée à un apport d'alumine :



Cependant, une telle série de transformations paraît invraisemblable dans les serpentines des Kangari Hills.

Structure maillée (*Machenstruktur*).

La présence d'un réseau de chrysotile dans l'olivine a été interprétée comme une preuve de serpentinisation de l'olivine principalement, d'une part, à cause de la similitude de composition des deux minéraux et, d'autre part, parce que le réseau emprunte les fissures des cristaux d'olivine sans en modifier l'orientation optique.

A vrai dire, de semblables structures peuvent aussi exister dans des minéraux qui ont une composition chimique complètement différente de celle du minéral formant le réseau. Dans ce cas aussi l'orientation optique de l'hôte n'est pas troublée. Dans le minerai de Hangha (Sierra Leone) la chromite est souvent enrobée d'antigorite contenant de petits grains d'olivine. La chromite, aussi bien que l'olivine de cette roche, sont souvent parcourues, exactement de la même façon, par un réseau de minces veinules de chrysotile. Les grains des deux minéraux sont aussi, assez souvent, enveloppés d'une mince carapace de chrysotile. Nul n'interprétera, dans ces condi-

tions, la formation du réseau de chrysotile dans la chromite autrement que comme un remplissage de fissures. Pourquoi devrait-on alors donner une interprétation différente à une structure exactement semblable lorsqu'elle se présente dans l'olivine ?

Dans les serpentines de Kangari, des structures maillées exactement semblables ont aussi été observées dans des grains de magnétite. Ces grains peuvent aussi être enrobés de chry-

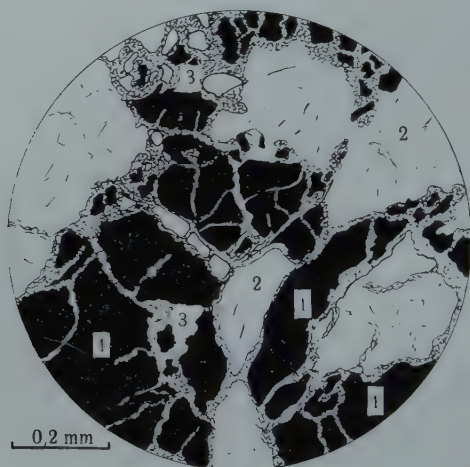


FIG. 2. — Grain de mispickel (1) à structure maillée formée de minuscules écailles de séricite (3). (2) = quartz. (Lumière naturelle.)
Fleuve Kimboye. Kangari Hills.

sotile ; le fond de la roche, formé principalement d'antigorite, est entièrement dépourvu de chrysotile, mais celui-ci peut se présenter en veinules de quelques millimètres traversant le fond avec des contacts « à l'emporte-pièce ».

Des minéraux entièrement différents donnent une structure semblable dans le cas illustré par la figure 2. Cette plaque mince provient d'un filon de mispickel coupant une pegmatite à quartz. Ici, le fin réseau est formé d'un agrégat de minuscules écailles, principalement de séricite, et le même agrégat enveloppe aussi le grain maillé qui est du mispickel.

Discussion et conclusions.

Il faut préciser qu'il n'est pas question ici de généraliser le présent exposé à toutes les serpentines mais que la discussion porte principalement sur les serpentines du centre du Sierra Leone.

On a souvent décrit des pseudomorphoses d'olivine en minéraux de la serpentine. On trouve aussi des grumeaux de ces minéraux dans la serpentine de Kangari, dont la forme peut, à première vue, rappeler celle des cristaux d'olivine. Cependant, cette ressemblance est en somme très faible, et on ne peut la prouver, par exemple, par des mesures cristallographiques comparées à des mesures faites sur l'olivine.

Dans la plupart des cas, les grains d'olivine sont très frais, le chrysotile peut même manquer, et à sa place, des fissures, semblables à celles qui sont remplies de chrysotile dans d'autres cristaux, peuvent dans certains cas être remplies de magnétite.

En ce qui concerne la structure maillée (*Maschenstruktur*), je suis enclin à proposer une révision de l'opinion courante que la formation de chrysotile est *toujours*, dans ce cas, le résultat d'une serpentinisation de l'olivine, surtout parce qu'on peut aussi trouver un réseau de chrysotile semblable dans la chromite et la magnétite. Dans ces derniers minéraux, l'interprétation la plus simple d'une telle structure est une « cicatrisation » des fissures par un remplissage de chrysotile. A vrai dire, les solutions qui circulent dans les roches magnésiennes doivent être riches en magnésium et elles contiennent évidemment tous les constituants nécessaires pour la formation de chrysotile. On peut ainsi comprendre et interpréter, d'une façon générale, la formation de veinules de chrysotile.

Une autre question : pourquoi la structure maillée se présente-t-elle principalement dans l'olivine, la chromite ou la magnétite, mais rarement, sinon jamais, dans la masse d'antigorite ? Je pense que cela provient des différences de proprié-

tés physiques des minéraux. Il est certain que les minéraux durs et fragiles peuvent se briser beaucoup plus facilement que l'antigorite ou la chlorite élastiques. L'olivine paraît être particulièrement favorable pour un tel phénomène à cause de sa fragilité.

BIBLIOGRAPHIE

- ROY, D.M. et ROY, R. (1954). — *Amer. Mineral.*, 39, 147.
YODER, H.S. (1952). — *Amer. J. Sci., Bowen volume*, 569.
-

APPAREILLAGE ET MÉTHODE D'ANALYSE MICROSPECTROGRAPHIQUE D'ÉMISSION DE FLUORESCENCE APPLICABLE AUX MINÉRAUX

PAR A. P. SANDRÉA,
Laboratoire de Minéralogie du Muséum.

Sommaire. — La lumière de fluorescence d'un micro-cristal monté sur un microscope à condenseur de quartz est analysée à la sortie du microscope par voie spectrométrique. La détermination exacte des ions luminogènes est obtenue.

Un grand nombre d'espèces minérales présentent le phénomène de fluorescence parmi leurs caractères importants; parfois, des variétés habituellement non fluorescentes le deviennent d'une façon intense (leucite, sodalite, etc.).

Deux causes peuvent être à l'origine du phénomène :

a) Des anomalies dans la structure périphérique des cristaux (Przibram 1951);

b) Des substances luminogènes incluses dans le réseau (Hernegger, Haberlandt).

La méthode décrite s'applique particulièrement au second cas, le plus fréquent dans le domaine minéral. En effet, la fluorescence des minéraux est le plus souvent d'origine ionique, c'est-à-dire que la lumière de fluorescence est composée des radiations secondaires spécifiques de certains ions. L'intensité des radiations secondaires est souvent fonction d'une longueur d'onde excitatrice déterminée, ainsi que d'une teneur optima. Cette teneur optima peut varier en fonction des caractères magnétiques et électriques du cristal qui la renferme. En effet des traces d'éléments peuvent fournir une bonne fluorescence dans certains cas (Eu, Sm dans la scheelite) et ne pas susciter la moindre fluorescence dans d'autres xénotimes, où

ils figurent avec des teneurs bien plus élevées en raison d'interférences internes, etc.).

Par contre l'ion uranyle donne un spectre d'émission dont l'intensité varie peu, qu'il figure comme constituant majeur (phosphates, nitrates d'uranyle) ou sous forme de traces (opale de Gastein).

L'analyse des spectres d'émission de fluorescence permet de déterminer si la radiation secondaire est d'origine ionique ou structurale et dans le premier cas elle donne des indications sur la nature des ions luminogènes tels que les lanthanides, les complexes uranifères et quelques autres cations lourds.

La méthode peut être très sensible (0,03 % Eu des scheelites) et présente l'avantage d'être non destructrice.

Appareillage. — Nous nous sommes donc proposés de provoquer la fluorescence de cristaux de taille microscopique (grandeur moyenne des minéraux d'une roche grenue) et de l'analyser par voie spectrométrique.

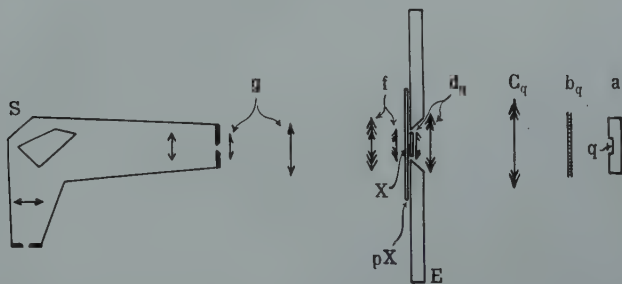


FIG. 1. — a : lampe Hg ; b : écran UG₅ Schott ; c : collecteur quartz ; d : condenseur quartz ; X : objet ; pX : porte-objet ; E : platine ; f : objectif ; g : oculaire de projection ; S : spectrographe.

Il nous a paru plus logique de nous adresser à la fluorescence par transmission, les pertes de lumière par diffusion étant moindres.

Un montage dérivé d'un appareillage microspectroscopique d'absorption (Sandréa 1953) a été réalisé :

Une lampe à Hg à haute pression (fig. 1) à parois de quartz constitue la source (a). Les radiations $\lambda > 4\,000 \text{ \AA}$ sont presque

totalément éliminées par un écran UG-5 de Schott, excepté le doublet jaune Hg $\bar{5}790 \text{ \AA}$.

Un collecteur sphérique en quartz concentre la lumière dans le condenseur en quartz (trilentille, Reichert O N 1,30).

Un éclairage U.V. de type Köhler est ainsi réalisé.

Afin d'éviter des pertes de lumière U.V. par absorption du porte-objet et du baume du Canada, la préparation est découverte et tournée, l'objet contre le condenseur (fig. 1, X et pX).

Une fois la lumière U.V. concentrée dans le plan du cristal à étudier ne nous intéressent plus que les radiations secondaires ($\lambda > 4000 \text{ \AA}$); donc la suite de l'appareillage, soit l'objectif du microscope, l'oculaire de projection ($\times 2$ compensé) ainsi que l'ensemble spectrographique, comportent une optique normale en crown, $n : 1,74$.

Avec cet appareillage, un bon cliché de l'émission de fluorescence d'un cristal d'autunite de $0,25 \text{ mm}^2$ a été obtenu (fig. 2 A).

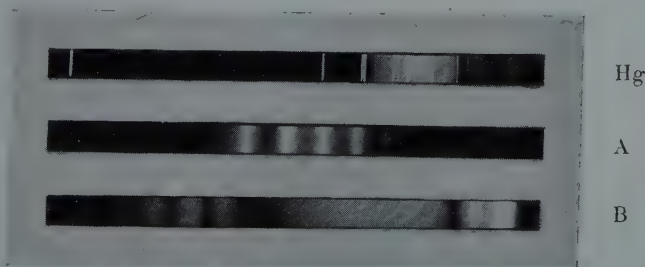


FIG. 2.

Hg : spectre d'émission arc Hg.

A : spectre d'émission de fluorescence U_2O_3 dans l'autunite.

B : spectre d'absorption visible de U_2O_3 dans l'autunite.

On y observe nettement les bandes d'émission de fluorescence de l'ion uranyle (zone du visible).

Nous avons juxtaposé (fig. 2 B) à ce spectre le spectre d'absorption visible du même cristal (éclairé par une source à spectre visible continu); on y observe les bandes d'absorption correspondant au même ion uranyle.

Le décalage des groupes de bandes provient d'une variation du niveau d'excitation en fonction de la longueur de l'onde excitatrice, U.V. dans un cas, visible dans l'autre.

La technique exposée est susceptible de développements divers.:

1) La lampe à Hg peut être remplacée par un tube à hydrogène donnant un spectre U.V. continu, le microscope étant éclairé par l'intermédiaire d'un monochromateur U.V.

Cet ensemble permettra le repérage de la luminescence maxima.

2) Enfin l'adjonction d'un polariseur de Foucault en quartz ou en spath (prismes montés à lame d'air non absorbants pour l'U.V.) et d'un ensemble objectif-oculaire en quartz, permettra l'étude des spectres d'absorption ($\lambda < 4000 \text{ \AA}$), étude intéressante pour les minéraux renfermant des ions céro-lanthaniques en particulier, et pour les minéraux incolores dans le visible, en général.

De plus un tel montage permettra l'étude des spectres d'absorption U.V. des micro-cristaux et l'établissement de leurs relations avec leurs homologues visibles.

BIBLIOGRAPHIE

- HABERLANDT, H. et HERNEGGER, F. (1950). — *Spectrochim. Acta*, 4, 21.
PRZIBRAM, K. (1953). — *Verfärbung und Lumineszenz*, Springer, Vienne.
SANDRÉA, A. P. (1953). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 76, 294.
-

REVUE DES ESPÈCES MINÉRALES NOUVELLES

PAR C. GUILLEMIN,

Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne (Paris)

ET F. PERMINGEAT,

Division de la Géologie du Maroc (Rabat).

ABRÉVIATIONS UTILISÉES :

<i>Chim.</i> propriétés chimiques.	<i>Gis.</i> gisements.
<i>Crist.</i> — cristallographiques.	<i>Obs.</i> observations.
<i>Disc.</i> discussion.	<i>Opt.</i> propriétés optiques.
<i>Étym.</i> étymologie.	<i>Phys.</i> — physiques.

ABERNATHYITE

M. E. THOMPSON, B. INGRAM et E. B. GROSS. — Abernathyite, a new uranium mineral of the metatorbernite group. — *Amer. Minéral.*, 41, 82, 1956.



Crist. — Quadratique holoèdre. $P \ 4/n \text{ mm}$ $a = 7,17 \pm 0,01$, $b = 9,08 \pm 0,01 \text{ \AA}$. $Z = 2$. Spectre de poudre très voisin de celui d'autres minéraux du groupe de la métatorbernite ; principales raies : 9,14 (10), 3,84 (8), 3,34 (8), 5,63 (7), 3,59 (7). Cristaux tabulaires minces à épais, (001) et (110) dominantes, ne dépassant pas 0,5 mm de côté.

Phys. — Clivage basal parfait. Dureté 2 à 3. Densité calculée 3,74.

Opt. — Jaune. Transparent. Éclat vitreux. Uniaxe négatif, parfois légèrement biaxe. Pléochroïque : n_g jaune, n_p jaune pâle à incolore. $n_g = 1,597$, $n_p = 1,570 \pm 0,03$.

Chim. — Analyse par B. INGRAM sur 25 mg :

K ₂ O.....	9,5
UO ₃	57,7
As ₂ O ₅	21,6
P ₂ O ₅	4,5
H ₂ O + 110°	9,9
H ₂ O —	4,6
Total	104,8

Aucune explication n'est donnée du total trop élevé. Les rapports moléculaires sont très voisins de ceux de la formule; P remplace très légèrement As. Une analyse spectrographique n'a pas donné d'autres constituants abondants, seulement des traces de Fe, Al et Si.

Gis. — Dans une fissure d'un grès, associée à de la scorodite terreuse, dans la mine Fuemrol n° 2 (Emery County, Utah, U. S. A.), qui exploite des grès asphaltiques uranifères et vanadifères.

Étym. — Dédiée à J. ABERNATHY, exploitant minier, qui remarqua et recueillit le minéral en 1953.

F. P.

« BORNHARDTITE »

P. RAMDOHR et M. SCHMITT. — Vier neue naturliche Kobalt-selenide X von Steinbruch Trogtal bei Lautenthal im Harz. — *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1955, n° 6, 133.



Ce minéral dont le diagramme appartient au groupe de la linnéite et dont $a_0 = 10,2 \text{ \AA} \pm 0,2$ se trouve en petits grains blanc rose avec la clausthalite. Sa dureté est de 4. Il est isotrope.

Il peut être assimilé à un séléniure de cobalt, cuivre et nickel, non dénommé, provenant de Goldfields district, Saskatchewan (ROBINSON et BROOKER; *Amer. Miner.*, 37, 542, 1952).

Étym. — Dédié au Dr. W. BORNHARDT.

C. G.

CARDOSONITE

I. A. AMOR : Investigacion por Rayos X de algunos fosfatos de origen secundario hallados en « Puerto de Son » (Coruna). — Cardosonita, un nuevo miembro de la serie de la Dufrenita. — *Est. geol. Esp.*, 1955, 13, n^{os} 25-28, 43.

Un échantillon, contenant de l'eosphorite et de l'évansite, montre une masse compacte de couleur verte plus ou moins foncée; poussière verte.

L'analyse qualitative révèle la présence de P_2O_5 , Fe^{+++} , H_2O avec Ca, Mg, Mn et l'absence de fer ferreux.

Une analyse quantitative partielle donne les résultats suivants :

Fe_2O_3	54,07
P_2O_5	24,76
H_2O	9,21

Le minéral est insoluble dans les acides nitrique et sulfurique, soluble dans l'acide chlorhydrique.

Le diagramme de Debye-Scherrer est très proche de celui de la dufrénite.

Étym. — Dédié à G. M. CARDOSO, professeur de Minéralogie à l'Université de Madrid.

Disc. — Description insuffisante pour l'attribution d'un nom à un minéral.

C. G.

FERRIRICHTERITE = « juddite »

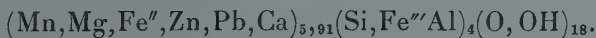
S. A. BILGRAMI. — Manganese amphiboles from Chikla, Bhandara district, India. — *Miner. Mag., G. B.*, 30, 641, 1955.

Nom suggéré pour remplacer celui de juddite.

F. P.

GONYERITE

C. FRONDEL. — Two chlorites : gonyerite and melanolite. — *Amer. Miner.*, 40, 1090, 1955.



Crist. — Orthorhombique (pseudo-hexagonal). $a = 5,47$, $b = 9,46$, $c = 28,8$ Å. Spectre de poudre voisin de celui des chlorites; principales raies : 7,23 (10), 3,61 (8), 4,79 (5), 1,574 (5), 14,6 (3), 2,697 (3), 1,634 (3).

Phys. — Agrégats foliacés radiés. Clivage p parfait. Lamelles flexibles mais non élastiques. Dureté 2,5.

$$d = 3,01 \pm 0,04 \text{ (mes.)}; 3,03 \text{ (calc.)}.$$

Opt. — Brun foncé; réflexions internes rougeâtres. Pousière brun chocolat. Signe optique négatif. $2V = 0^\circ$ $n_p = 1,646$, $n_g = 1,664$. Pléochroïque : n_p brun foncé, n_g brun clair.

Chim. — Analyse par F. A. GONYER :

MgO	11,55
CaO	0,07
MnO.....	33,83
PbO.....	0,56
ZnO	0,42
Fe ₂ O ₃	9,42
Al ₂ O ₃	0,58
SiO ₂	33,06
H ₂ O+.....	10,31
H ₂ O.....	0,02
Total	<hr/> 99,82

Diffère de la pennantite par l'absence presque complète de Al et la richesse en Mg et Fe^{III}. Attaquée par HCl avec résidu de silice gélatineuse. Par chauffage à 500° pendant 1/2 heure, devient noir brunâtre; la raie à 14 Å devient beaucoup plus intense et la réfringence plus élevée $n_g \simeq 1,84$.

Gis. — Langban (Suède), associée à : barytine, berzeliite, bementite et grenat dans des veinules hydrothermales sillonnant les skarns.

Étym. — Dédiée à F. A. GONYER, chimiste de l'Université de Harvard. L'espèce avait déjà été reconnue par G. AMINOFF, mais il n'avait pas publié ses résultats.

« HASTITE »

P. RAMDOHR et M. SCHMITT. — Vier neue naturliche Kobalt-selenide vom Steinbruch Trogtal bei Lautenthal im Harz. — *Neue Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1955, n° 6, 133.



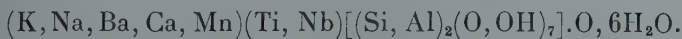
Ce minéral se trouve en croûtes radiées ou en cristaux isolés. Dur, susceptible d'un bon poli, il est fortement anisotrope, pléochroïque; rouge brun clair et violet rouge sombre. Fréquemment maclé, orthorhombique. Son diagramme de poudre le ferait entrer dans le groupe de la marcassite.

Étym. — Dédié au Dr. ing. P.F. Hast.

C. G.

LABOUNTSOVITE (anglais : labuntsovite)

E. I. SEMENOV et T. A. BOUROVA. — Sur le nouveau minéral labountsovite et la soi-disant titanoelpidite. — *C. R. Acad. Sci. U. R. S. S.* 101, 1113, 1955.



Crist. — Orthorhombique. $a : b : c = 0,511 : 1 : 0,489$. Cristaux prismatiques atteignant $12 \times 3 \times 2$ mm avec : (110), (010), (001) et parfois (011) et (111). Principales raies du spectre de poudres : 3,15 (10), 2,56 (9), 1,543 (9), 1,413 (9), 3,09 (8), 1,677 (8).

Phys. — Clivage (100) parfait. Fragile. Dureté 6 environ. $d = 2,901, 2,96$.

Opt. — Brun jaune et rose. Éclat gras. Biaxe positif $2V = 41^\circ$. $n_g = 1,795$, $n_m = 1,702$, $n_p = 1,689$. n_g sur a , n_m sur c , n_p sur b . Pléochroïque : n_g brun à jaune, n_p jaunâtre. Absorption : $n_g > n_m \simeq n_p$.

Chim. — Au chalumeau fond facilement en un verre bleuâtre. Difficilement attaquée par les acides. Perd son eau,

d'une façon continue, entre 200° et 400°. *Analyse* par T. A. B. du minéral rose de Lovozero :

SiO ₂	39,59
Al ₂ O ₃	1,30
Fe ₂ O ₃	1,56
Nb ₂ O ₅	1,45
TiO ₂	25,49
ZrO ₂	traces
MgO	0,42
MnO	2,34
CaO	1,19
BaO	6,61 (<i>sic</i>)
K ₂ O	7,23
Na ₂ O	3,18
H ₂ O	7,91
Total	100,27 (<i>sic</i>)

En plus, par spectrographie-X : Rb (0,3 %), Sr, Y, Ce, Th et par spectrographie, raies faibles de : Be, Pb, Zn, Cu, Sn et V.

Gis. — Assez fréquente dans les pegmatites alcalines de Lovozero et surtout de Khibine. Se trouve dans la zone centrale des pegmatites, associée à l'albite et la natrolite, et à des produits d'altération de la mourmanite dont elle dérive elle-même. S'altère parfois superficiellement en leucoxène (anatase).

Étym. — Dédiée à A. N. LABOUNTSOV et E. E. LABOUNTSOVA-KOSTYLEVA qui avaient décrit ce minéral sous le nom de « titanoelpidite ». Mais comme il diffère entièrement de l'elpidite (sauf au point de vue morphologique) le nom de « titanoelpidite » est à rejeter.

Obs. — Les chiffres donnés dans l'analyse correspondent à un total de 98,27. Cependant le nombre de molécules donné pour BaO (0,056) indique une teneur en BaO de 8,61 plutôt que 6,61, ce qui rétablirait le total à 100,27.

(Résumé sur traduction de G. JOURASKY.)

F. P.

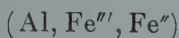
OSUMILITE

A. MIYASHIRO. — Osumilite, a new mineral, and cordierite in volcanic rocks. — *Proc. Japan Acad.*, 29, 321, 1953.

A. MIYASHIRO : Osumilite, a new silicate mineral and its crystal structure. — *Amer. Mineral.*, 41, 104, 1956.



Crist. — Hexagonal holoèdre. P 6/mcc. $a = 10,17$, $c = 14,34 \text{ \AA}$, $Z = 2$. Isostructurale de la milarite. Elle est formée de doubles anneaux hexagonaux $(Si, Al)_{12}O_{30}$, réunis par



tétracoordonnés, (Mg, Fe'') hexacoordonnés et (K, Na, Ca) dodécacoordonnés. Principales raies du spectre de poudres : 3,24 (très forte) ; 7,17-5,08-4,15-2,930 \AA (fortes). Cristaux prismatiques courts ou tabulaires sur p , n'atteignant que rarement 5 mm. Faces observées : (0001) (10 $\bar{1}$ 0) (11 $\bar{2}$ 0) 12 $\bar{3}$ 0) (10 $\bar{1}$ 1) (11 $\bar{2}$ 2) (10 $\bar{1}$ 2) donnant $c : a = 1,415$.

Phys. — Pas de clivage. $d = 2,64$.

Opt. — Noire. Uniaxe positif (parfois faiblement biaxe). $n_p = 1,545-1,547$, $n_g = 1,549-1,551$, $n_g - n_p = 0,004$. Pléochroïque : n_p incolore, n_g bleu clair.

Chim. — Analyse par H. MINATO :

SiO ₂	50,78
Al ₂ O ₃	24,85
TiO ₂	0,01
Fe ₂ O ₃	1,95
FeO	9,97
MgO	6,68
MnO	0,40
CaO	0,61
Na ₂ O	1,00
K ₂ O	1,42
H ₂ O +	1,73
H ₂ O —	0,27
Total	99,67

Gis. — Dans les cavités et la masse des parties poreuses des plagioliparites (rhyodacites) du volcan Sakurajima à Sakakibira (région de Kagosima, île de Kiou-Siou, Japon). Les laves contiennent des phénocristaux d'andésine, de quartz, d'hypersthène, de biotite et de magnétite, dans un fond comportant : tridymite, oligoclase, feldspath alcalin et un peu de verre, de quartz, de fayalite, d'hypersthène, de biotite, d'osumilite et d'oxydes de fer. L'osumilite était confondue avec la cordiérite. Il est possible qu'elle existe dans d'assez nombreuses laves.

Étym. — D'après le nom de l'ancienne province d'Osumi.

F. P.

SEVERGINITE

G. P. BARSANOV. — La série isomorphe de l'axinite et la nouvelle espèce minérale severginite. — *Trudy Mineral. Muzeia, Acad. Sci., U. R. S. S.*, n° 3, 10, 1951.

Phys. — Agrégats jaune vif.

Opt. — Biaxe positif. Pléochroïsme faible, incolore à jaunâtre. Indices de réfraction : $n_p = 1,687$, $n_g = 1,698$, $2V$ variable entre 75° et 85° . Dispersion $v < r$. $n_g : (011) = 10^\circ$.

Chim. — Analyse :

SiO ₂	42,84
TiO ₂	0
Al ₂ O ₃	16,50
Fe ₂ O ₃	2,82
FeO.....	0
MgO.....	0,66
MnO.....	14,79
CaO.....	16,96
H ₂ O+.....	0,69
B ₂ O ₃	4,13
F.....	0
Total.....	99,39

ce qui conduit à une formule :



Ce minéral dont le diagramme de Debye-Scherrer est pratiquement identique à celui donné par l'axinite, est considéré comme le terme manganésifère final de la série de l'axinite.

Gis. — Le minéral se trouve dans des veines quartzeuses du gîte métamorphique de silicates de manganèse de Tungatorovo-Uralinsk, dans le sud de l'Oural.

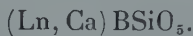
Étym. — Dédié au minéralogiste russe V. M. SEVERGIN, 1765-1826.

(D'après M. F. *Amer. Mineral.*, 1955, 40, 941.)

Note : M. FLEISCHER souligne dans sa discussion que ce nom n'est pas nécessaire, car la composition est loin d'être celle d'un terme hypothétique manganésifère.

STILLWELLITE

J. MC. ANDREW et T. R. SCOTT. — Stillwellite, a new rare earth mineral from Queensland. — *Nature*, G. B., 1955, 176, n° 4480, 509.



Crist. — Hexagonal-rhomboédrique. $a = 6,85$, $c = 6,64 \text{ \AA}$. $a : c = 1 : 1,032$. $Z = 3$.

Phys. — Cristaux de 5 mm de diamètre. Densité : 4,57.

Opt. — Incolore en lame mince. Biréfringence 0,018-0,020. Uniaxe positif à biaxe positif avec un $2V = 6^\circ$. Les cristaux sont zonés et l'indice principal varie de 1,775 à 1,784. Les propriétés optiques sont comparables à celles de la célite, mais les indices et les diagrammes de poudre sont différents.

Chim. — *Analyse* d'un concentré à 96-98 % en stillwellite : $\text{Ln}_2\text{O}_3 = 58,4$, $\text{B}_2\text{O}_3 = 11,5$, $\text{SiO}_2 = 20,1$, $\text{CaO} = 3,96$, $\text{P}_2\text{O}_5 = 2,58$. Ce_2O_3 constitue 51 % du total des oxydes du groupe du lanthane.

Gis. — Découvert en 1954 sur la concession Mary Kathleen, à 34 milles à l'est du mont Isa, N. W. Queensland. Le minéral se trouve avec de l'allanite et de l'uraninite dans un calcaire métamorphique métagénésé.

Étym. — En l'honneur du Dr. F. STILLWELL, ancien chef

du Département de métallogénie du Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation.

Obs. — Il s'agit d'une note préliminaire.

C. G.

« TROGTALITE »

P. RAMDOHR et M. SCHMITT. — Vier neue naturliche Kobalt-selenide von Steinbruch Trogtal bei Lautenthal in Harz. — *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1955, n° 6, 133.



Ce minéral isotrope, de forte dureté, de couleur blanc rosé apparaît en croissance alternée avec la clausenthalite et l'or natif. Il est cubique, $a = 5,87 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

Il se trouve aussi à Saint-Andreasberg. Hartz.

Étym. — D'après la localité d'origine.

C. G.

SANS NOM

P. RAMDOHR et M. SCHMITT. — Vier neue naturliche Kobalt-selenide vom Steinbruch Trogtal bei Lautenthal im Harz. — *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1955, n° 6, 133.



Minéral anisotrope, susceptible d'un bon poli. Optique et dureté proche de celles de la nickeline mais avec une couleur légèrement plus violette. Le spectre de poudre très imparfait permet de lui assigner $a_0 = 3,6$ et $c_0 = 5,3 \text{ \AA}$. Il est très rare et son étude n'est pas terminée.

C. G.

ESPÈCES MINÉRALES DISCRÉDITÉES

« **ALOUCHTITE** » ou « **alushtite** » = dickite + hydromica

N. V. LOGVINENKO et V. A. FRANK-KAMENETSKY. — Sur la soi-disant alouchtite. — *C. R. Acad. Sci. U. R. S. S.*, 105, 554, 1955.

« **ALVAROLITE** » = Manganotantalite

E. TAVORA. — X-ray diffraction powder data for some minerals from Brazilian localities. — *An. Acad. bras. Ci.*, 27, 7, 1955.

Les diagrammes de Debye-Scherrer permettent d'identifier l'alvarolite (cf. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 77, 1260, 1954) avec une manganotantalite.

« **DIDERICHITE** » = rutherfordine

C. FRONDEL et R. MEROWITZ. — Studies of uranium minerals (XIX) : rutherfordine, diderichite and clarkeite. — *Amer. Mineral.*, 41, 127, 1956.

« **MÉLANOLITE** » = delessite

C. FRONDEL. — Two chlorites : gonyerite and melanolite. — *Amer. Mineral.*, 40, 1090, 1955.

« **MÉTAHALLOYSITE** »

G. T. FAUST. — The endellite-halloysite nomenclature. — *Amer. Mineral.*, 40, 1110, 1955.

L'auteur propose de conserver les noms d'halloysite



et d'endellite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cf. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 73, 108, 1950) et de rejeter le nom de « métahalloysite ».

« RIBEIRITE » = ZIRCON YTTRIFÈRE

E. TAVORA. — X-ray diffraction powder data for some minerals from Brazilian localities. — *An. Acad. bras. Ci.*, 27, 7, 1955.

Les diagrammes de Debye-Scherrer permettent d'identifier l'alvarolite (cf. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 77, 1274, 1954) avec un zircon riche en yttrium.

« SCHIZOLITE » = pectolite manganésifère

W. T. SCHALLER. — The pectolite-schizolite-serandite series. — *Amer. Mineral.*, 40, 1022, 1955.

« TITANOELPIDITE » = Labountsovite

(Voir ci-dessus laboutsovite *n. sp.*)

ESPÈCE MINÉRALE RÉHABILITÉE

« FALKMANITE »

J. E. HILLER. — Über den Falkmanit und seine Unterscheidung von Boulangerit. — *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1955, n° 1, 1.

Cette étude montre que la falkmanite est une espèce différente de la boulangérite, ses constantes cristallographiques sont : $a = 15,67$, $b = 19,06$, $c = 4,02 \text{ \AA}$, $\beta = 91^\circ 30'$. C_{2h}^5 — $P2_1/a$. $Z = 4$. $d. \text{ calc.} = 5,89$, $d. \text{ mes.} = 5,66\text{--}5,69$.

Sa courbe d'analyse thermique différentielle est distincte de celle donnée par la boulangérite et elle présente un effet thermoélectrique.

NOUVELLES DONNÉES

ALLEVARDITE

S. HÉNIN, J. ESQUEVIN et S. CAILLÈRE. — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 77, 491, 1954.

G. W. BRINDLEY. — Allevardite, a swelling double-layer mica mineral. — *Amer. Mineral.*, 41, 91, 1956.

(Pour l'allevardite, voir *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 74, 506, 1951 et 75, 459, 1952.)

ALLUAUDITE

D. J. FISHER. — Alluaudite. — *Amer. Mineral.*, 40, 1100, 1955.

ALURGITE-MARIPOSITE-PHENGITE

E. W. HEINRICH et A. A. LEVINSON. — Studies in the mica group; polymorphism among the high-silica sericites. — *Amer. Mineral.*, 40, 983, 1955.

BAZZITE

H. HUTTENLOCHER, T. HUGI et W. NOVACKI. — Röntgenographische und spektrographische Untersuchungen am Bazzit vom Val Strem. — *Experientia*, 10, n° 9, 366, 1954.

Une nouvelle découverte de bazzite en 1952 a permis aux auteurs d'effectuer une analyse spectrographique semi-quantitative et une étude poussée aux rayons X de ce minéral pratiquement inconnu. La bazzite a une structure du type béryl, et contient environ 3 % de scandium.

BARBOSALITE-TAVORITE

M. L. LINDBERG et W. T. PECORA. — Tavorite and barbosalite, two new phosphate minerals from Minas Gerais, Brazil. — *Amer. Mineral.*, 40, 952, 1955.

[Cf. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 78, 214 et 223, 1955.
A signaler en erratum (p. 214) : la formule de la barbosalite
est $\text{Fe}''\text{Fe}'''_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$.]

CLARKEITE-RUTHERFORDINE

C. FRONDEL et R. MEROWITZ. — Studies of uranium minerals (XIX) : rutherfordine, diderichite and clarkeite. — *Amer. Mineral.*, 41, 127, 1956.

[Cf. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 78, 226, 1955 (clarkeite) et 76, 155, 1953 (rutherfordine).]

FERRIERITE

L. W. STAPLES. — X-ray investigation of ferrierite, a zeolite. — *Amer. Mineral.*, 40, 1095, 1955.



Orthorhombique : $a = 19,12 \pm 0,06$, $b = 14,14 \pm 0,03$,
 $c = 7,48 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

PECTOLITE-SERANDITE

W. T. SCHALLER. — The pectolite-schizolite-serandite series. — *Amer. Mineral.*, 40, 1022, 1955.

Termes extrêmes d'une série isomorphe



La « schizolite » n'est qu'une pectolite manganésifère.

COURTES NOTES

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1956). LXXIX, 343-4.

LES GITES MANGANÉSIFÈRES DU SUD DE MADAGASCAR

PAR J. BOULANGER,

Service géologique de Madagascar, Tananarive.

La présence de manganèse dans les roches et sous forme de minéral à teneur variable a été reconnue en de nombreux points de Madagascar, principalement dans le Sud de l'île (districts d'Ampanihy et de Bekily).

Les roches manganésifères du Sud apparaissent de façon typique dans les séries de base du Système du Graphite d'âge Précambrien et montrent, dans leur mode de gisement, de grandes analogies avec les minerais des Indes (« Gondites » du « Dharwar System »), du Gold Coast (« Birrimian System ») et du Brésil.

Les roches essentielles de la formation manganésifère du Système du Graphite sont des leptynites, des gneiss et des amphibolites. Les roches encaissantes des corps manganésifères sont plus particulièrement, soit des leptynites généralement à grenat et graphite, soit des roches amphibolo-pyroxéniques à grenat. L'origine sédimentaire de ces différentes roches n'est pas douteuse et il est probable que les sédiments originels renfermaient des précipités d'oxydes de manganèse, que le métamorphisme régional et dynamique a transformé en silicates de manganèse. En effet, les gîtes résultant sont toujours régulièrement interstratifiés suivant les strates des roches encaissantes indiquant bien une origine commune. En accord avec les plissements intenses, les corps de minéral se présentent encore comme des bandes ou des lentilles se développant de façon préférentielle suivant les axes des plis. Les veines manganésifères ont des dimensions variables : la meilleure est celle de Soakibany qui montre 250 mètres de minéralisation continue en rhodonite et oxydes avec une puissance de 2 mètres. Le périmètre d'Ambatomainty totalise 670 mètres de longueur minéralisée, celui de Befamata

580 mètres, celui d'Antanimena 225 mètres, celui de Befaraha 195 mètres, celui d'Itoha 170 mètres, celui de Begorago 110 mètres, celui de Besosa 106 mètres... Des bandes manganésifères affleurent encore de façon plus ou moins continue sur plusieurs kilomètres au Sud-Est de Bekitro (Ankara), au Nord-Ouest d'Ianakafy (Bepeha), au Sud-Est de Benenitra (Latona), et à l'Ouest d'Ambahita. La bande d'Ankara montre sur 7 kilomètres une longueur totale minéralisée de 1 650 mètres. Toutes ces veines et bandes n'excèdent généralement pas quelques mètres de large et sont souvent beaucoup plus minces (50 centimètres environ). En l'absence de travaux miniers et de sondages, les profondeurs auxquelles elles s'enfoncent sont inconnues.

Génétiquement, les gîtes malgaches appartiennent à deux types essentiels : des gîtes primaires syngénétiques contenant leur manganèse sous forme de silicates (ensemble des gîtes du Sud), et des gîtes secondaires épigénétiques dérivés des premiers par altération chimique et minéralogique et montrant à peu près exclusivement des oxydes (Befamata, Ambatomainty et Ankara).

Les roches manganésifères des gîtes primaires sont caractérisées par la prédominance des silicates de manganèse tels que le grenat spessartite (Ambahita, Bekily, Betaimbala, Besavoia) et le pyroxène rhodonite (Besosa, Begorago, Soakibany), accompagnés souvent de paillettes de graphite (Ankara) et parfois de calcite manganésifère (Lazarivo). Ces roches, analogues aux « Gondites » des Indes, en diffèrent par une teneur en silice plus forte et une altération en oxydes moins poussée. Ainsi, comme au Gold Coast, beaucoup de ces roches ne peuvent être considérées comme des minerais de manganèse. En effet, l'analyse des rhodonites du Sud montre qu'elles contiennent de 25,32 (Ampanihy) à 22,10 % de manganèse (Ambindavato). Celle des spessartites donne de 10,2 à 6,4 % de manganèse (Ianaopera). Les minerais commerciaux semblent donc se limiter aux gîtes secondaires montrant essentiellement des oxydes de manganèse comme Befamata (polianite), Ambatomainty et Ankara (psilomélane, pyrolusite et wads). Le titre de MnO_2 de ces minerais atteint alors 52,2 % à Lazarivo, et 81,7 % à Befamata.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
(1956). LXXIX, 345-6.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE
DE
LA PHÉNYL₁-MÉTHYL₃-PYRAZOLONE₅ (antipyrine déméthylée)
L'IODE₄-ANTIPYRINE
LA BROMO₄-ANTIPYRINE

PAR P. ROMAIN,

Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Bordeaux.

Nous nous sommes proposé l'étude de la cristallographie et de la structure de l'antipyrine et de ses dérivés. Les données cristallographiques et l'étude de la fonction de Patterson de l'antipyrine ont été mentionnées dans de précédentes publications (Romain, P., 1952, a, b; 1954). La présente note résume nos résultats relatifs aux caractères cristallographiques préliminaires de la phényl₁-méthyl₃-pyrazolone₅, des iodo- et bromoantipyrine.

Pour chacun de ces cristaux, nous avons déterminé les dimensions de la maille avec précision sur diagrammes de Bragg et vérifié les lois d'extinction sur rétiagrammes.

Phényl₁-méthyl₃-isopyrazolone₅.

La phényl₁-méthyl₃-pyrazolone₅ cristallise dans le système monoclinique.

Dimensions de la maille :

$$\begin{aligned} a &= 10,25 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b &= 11,11 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA} \quad \beta = 94^{\circ}10' \\ c &= 7,83 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$$a : b : c = 0,922 : 1,42^{(1)}.$$

Nombre de molécules par maille : $Z = 4$

$$d_{\text{mesurée}} = 1,26, d_{\text{calculée}} = 1,28$$

Groupe de symétrie : $P2_1 C-C_{2h}^5$.

(1) GROTH (1919) donne les mêmes valeurs, mais un angle $\beta = 95^{\circ}4'$.

Bromo-₄-Antipyrine et Iodo-₄-Antipyrine.

La bromo-₄-antipyrine et l'iodo-₄-antipyrine sont *isomorphes* et cristallisent dans le système rhomboédrique.

Groth (4) a décrit les formes cristallines.

Bromo-₄-antipyrine

Iodo-₄-antipyrine

Dimensions de la maille :

$$a = 26,81 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c = 7,9 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$\frac{c}{a} = 0,295^{(1)}$$

$$a = 27,1 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c = 7,98 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$\frac{c}{a} = 0,294^{(2)}$$

Nombre de molécules par maille :

$$Z = 18$$

$$d_{\text{mesurée}} = 1,59$$

$$d_{\text{calculée}} = 1,61$$

$$Z = 18$$

$$d_{\text{mesurée}} = 1,78$$

$$d_{\text{calculée}} = 1,81$$

Groupe de symétrie : Groupe hémicèdre $R \bar{3}-C_{3i}^2$

BIBLIOGRAPHIE

GROTH (1919). — *Chem. Cryst.*, 5, Leipzig.

ROMAIN, P. (1952, a). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 75, 447.

ROMAIN, F. (1952, b). — *Bull. Soc. Pharm.*, Bordeaux, 90, 40 et 43.

ROMAIN, P. (1954). — *Bull. Soc. Pharm.*, Montpellier, 44, 300.

(1) GROTH donne également pour la bromo-antipyrine et l'iodo-antipyrine des rapports $\frac{c}{a}$ égaux respectivement à 0,295 et 0,294.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1956). LXXIX, 347-9.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES FERROCYANURES DE BARYUM

PAR M^{me} M. GRAT-CABANAC,

Laboratoire de chimie du P. C. B., Faculté des Sciences de Toulouse.

Préparation des cristaux.

Des solutions bouillantes de chlorure de baryum M/2 et de ferrocyanure de potassium M/2 sont mélangées dans le rapport de 500 à 10.

Ce très grand excès de solution barytique est nécessaire pour réaliser uniquement la réaction :



Suivant la durée du refroidissement nous avons obtenu des groupes de cristaux de même orientation ; certains ont un aspect triangulaire, d'autres, isolés, mesurent 4/6/2 mm de côté : ils ont une forme monoclinique.

Étude macroscopique.

Les beaux cristaux préparés sont des prismes rectangulaires obliques, de symétrie holoèdre du système monoclinique d'après Groth (1906).

La face : $o^1(101)$ est moins développée que la face $a^1(10\bar{1})$. Le cristal est aplati suivant : $h^1(100)$ qui est plus développée que $g^1(010)$. Cette face $g^1(010)$ est striée et les stries sont parallèles à la face : $a^1(\bar{1}01)$. D'après Wyrouboff (1869), les stries sont parallèles à l'arête de l'intersection : $b^{1/2}g^1$.

Les cristaux obtenus se clivent facilement suivant : $g^1(010)$ et on retrouve ce clivage dans le ferrocyanure de potassium.

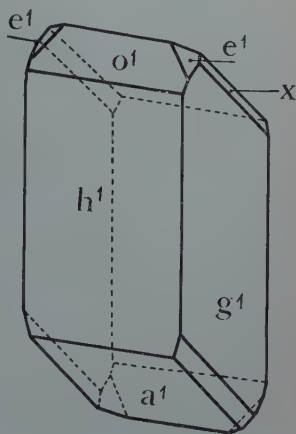


FIG. 1. — Projection orthographique d'un cristal monoclinique de ferrocyanure de baryum.

Nous avons utilisé nos résultats cristallographiques et ceux de Wyruboff pour obtenir une représentation perspective du cristal observé en nous servant du canevas stéréographique de Wulff.

Mais la face qu'il note : $b^{1/2}$ est en réalité une face : $b^{1/3} d^{1/4} g^1$ (171), que nous appelons x sur la projection orthographique du cristal étudié.

Les mesures effectuées à l'aide du goniomètre de Wollaston nous ont permis de dresser un tableau des angles observés et de les comparer à ceux donnés par Wyruboff (tableau I).

TABLEAU I

Angles des faces d'un cristal de ferrocyanure de baryum.

	trouvés	donnés par Wyruboff
$h^1 g^1 = (100).(010)$	90°	90°
$h^1 o^1 = (100).(101)$	142°43	142°44
$o^1 a^1 = (101).(\bar{1}01)$	92°30	92°28
$a^1 h^1 = (\bar{1}01).(100)$	124°37	124°29
$e^1 g^1 = (011).(010)$	132°20	132°20
$c^1 e^1 = p(011).(011)$	95°33	95°22
$e^1 o^1 = (011).(101)$	127°	127°
$e^1 o^1 = g(011).(101)$	84°34	
$e^1 h^1 = (011).(100)$	135°	
$a^1 x = (\bar{1}01).(171)$	107°	
$x x = a(171).(171)$	134°5	
$x g^1 = (171).(010)$	163°	
$x h^1 = (171).(100)$	100°	

Le plan des axes optiques est le plan de symétrie : $g^1(010)$.

Description d'un cristal de ferrocyanure de baryum : $o^1(101)$, $a^1(101)$, $e^1(011)$, $x = b^{1/3} d^{1/4} g^1(171)$, $g^1(010)$.

Étude radiocristallographique.

1) *Diagramme de Debye-Scherrer* : Pour augmenter la précision de nos mesures nous avons superposé le diagramme donné par le sel pur au diagramme donné par le sel mélangé à 1/10 de son poids de quartz.

TABLEAU II

$d(\text{\AA})$	Intensités	$d(\text{\AA})$	Intensités
6,6	F	3,30	m
6,5	F	3,12	m
5,5	TF	2,82	m
4,75	TF	2,60	m
4,5	F	2,35	mF
4,1	mF	2,28	m
3,98	mF	2,24	m
3,63	mF	2,10	mF

2) *Mesure des paramètres* : Cette mesure a été effectuée au Laboratoire de Cristallographie appliquée du C. N. R. S. à Bellevue par MM. C. Rérat et G. Tsoucaris, à qui nous adressons nos vifs remerciements. Les diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg ont donné les résultats suivants :

$$a = 18,00 \text{ \AA}; b = 9,48 \pm 0,05 \text{ \AA}; c = 10,61 \pm 0,04 \text{ \AA}; \beta = 58^\circ \pm 1^\circ.$$

Nombre de molécules par mailles : $Z = 4$.

Notons que Wyruboff avait considéré une autre maille de paramètres $a' b' c'$ liés aux paramètres de notre maille $a b c$ par les relations :

$$a' = c; b' = b; c' = a/2 \text{ avec } \beta' = 72^\circ 48'.$$

Nous remercions MM. Pulou et Rose pour l'aide précieuse qu'ils nous ont apportée.

BIBLIOGRAPHIE

- GROTH, P. (1906). — *Chem. Krist.*, Leipzig, 18, 397.
 WYRUBOFF (1869). — *Ann. Chim.*, (3) 46, 291.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1956). LXXIX, 350-1.

SYNTHÈSE DE LA BILLIÉTITE

PAR J. PROTAS,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne, Paris.

Ce travail fait partie d'un programme général d'étude des oxydes d'uranium hydratés et des remplacements possibles dans leur maille.

La synthèse de la billiétite a été effectuée, en portant à l'ébullition, une solution aqueuse d'acétate d'uranium et de nitrate de baryum. Il se forme en quelques heures une poudre microcristalline, présentant les caractères de la billiétite.

En utilisant une solution aqueuse d'acétate d'uranium, de nitrate d'uranium et d'acétate de baryum, l'hydrolyse est plus lente et les individus sont de plus grande dimension.

a) L'essai microchimique montre la présence de baryum.

b) Les propriétés optiques sont identiques à celles du produit naturel.

Biaxe négatif. $2V = 35^\circ$.

Pléochroïque : n_g jaune foncé; n_m jaune

c) Clivage facile suivant (001). Cristaux maclés suivant (110)

d) L'analyse donne les résultats suivants :

	I	II
UO ₃	82,88	83,08
BaO.....	7,41	7,38
H ₂ O.....	9,56	9,54
	<hr/> 99,85	<hr/> 100,00

I : analyse de la billiétite artificielle; $d = 5,18 \pm 0,04$, prise : 190 mg

II : composition théorique pour 6 UO₃. BaO. 11 H₂O (J. W. Frondel et F. Cuttita, 1953).

TABLEAU I

Diagrammes de Debye-Scherrer.

Intervalles réticulaires en Å, ($\text{Cu K}\alpha = 1,5418 \text{ Å}$).

I : Billiétite Katanga, 104.455 (J. W. FRONDEL et F. CUTTITA, 1953).

II : Billiétite Margnac II.

III : Billiétite synthétique.

I		II		III	
7,53	10	7,74	m-F	7,69	mF
4,59	2	7,40	FF	7,40	FF
3,77	9	4,68	f	4,61	f
3,54	5	3,74	F.FF	3,74	F.FF
3,17	8	3,51	mF	3,47	mF
3,02	1	3,19	F.FF	3,16	F.FF
2,89	1	3,01	fF	3,01	fF
2,79	2	2,91	fF	2,85	fF
2,56	3	2,79	fF	2,78	fF
2,49	4	2,57	mf	2,55	mf
2,30	2	2,50	mf	2,50	mf
2,19	1	2,31	mf	2,29	mf
2,10	3	2,20	f	2,19	f
2,03	6	2,12	f	2,11	f
		2,05	m	2,03	m

Les courbes thermopondérales et d'analyse thermique différentielle montrent trois départs d'eau à 70°, 105° et 340°.

BIBLIOGRAPHIE

FRONDEL, J. W. et CUTTITA, F. (1953). — *Amer. Mineral.*, 38, 1019.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1956). LXXIX, 352-3.

ÉTUDE MINÉRALOGIQUE DE QUELQUES ARGILES D'ESPAGNE PRÉLEVÉES DANS DES DÉPÔTS TERTIAIRES

PAR M^{lle} EMMA SAINZ DE AMOR,
Laboratoire de Minéralogie du Muséum.

Les argiles étudiées ont été prélevées dans des dépôts d'âge tertiaire et proviennent d'Alcaniz, province de Saragosse et de La Riba province de Tarragone.

Tout d'abord, ces échantillons ont été soumis à une séparation granulométrique par la méthode des décantations successives.

L'identification de la fraction fine a été faite en utilisant l'analyse thermique différentielle, l'étude thermopondérale et l'examen à l'aide des rayons X.

Nous résumons dans le tableau I les résultats de la granulométrie :

TABLEAU I

Échantillon	Sable > 20 μ	Limon de 20 à 2 μ	Argile < 2 μ
Alcaniz.		1,5 %	98,5 %
La Riba.	12 %	49 %	39 %
La Riba.	71 %	9 %	20 %

L'argile d'Alcaniz est une matière blanche, d'une finesse tout à fait exceptionnelle. Elle est constituée uniquement par la kaolinite. Le diagramme thermopondéral révèle une perte de poids de 12,5 % entre 400 et 600°, ce qui permet d'évaluer à 90 % la teneur en kaolinite. Il faut signaler cependant que, par endroits, l'argile se charge de matières organiques et prend une teinte légèrement grise. Après destruction de la matière organique, l'argile a tous les caractères de l'échantillon blanc.

Les argiles de La Riba sont formées par des particules de tailles variables. Le sable est constitué presque uniquement par du quartz et de la calcite, tandis que la fraction fine est tantôt une montmorillonite montrant les phénomènes de gonflement intrastructural très caractéristiques, tantôt par une kaolinite. Dans l'un et l'autre cas, on décèle également une certaine quantité d'argile micacée de type illite.

En résumé, les argiles tertiaires d'Espagne paraissent, après cette

brève étude, présenter d'assez notables différences. Celles d'Alcaniz sont excessivement fines et très homogènes, il s'agit de kaolinite très pure, par contre le gîte de la Riba appartient à des dépôts caractérisés par une granulométrie hétérogène et par une composition minéralogique complexe. La fraction phylliteuse a tantôt les propriétés d'une montmorillonite, tantôt les caractères d'une argile kaolinique.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
(1956). LXXIX, 353-4.

PROCÉDÉ PRATIQUE DE COMPARAISON DES POUVOIRS RÉFLECTEURS AU MICROSCOPE MINÉRALOGRAPHIQUE

PAR E. RAGUIN ET G. MACHAIRAS,
École Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Le pouvoir réflecteur et la coloration des surfaces polies de minéraux métalliques, examinés au microscope, sont des caractères de première importance pour l'identification de ces minéraux. Pour les pouvoirs réflecteurs, la méthode de mesure à la cellule photo-électrique de J. Orcel ne peut être utilisée de façon courante pour des sections de minéraux très petites dans les agrégats justiciables de l'observation microscopique. Il est nécessaire d'avoir des méthodes de routine dans les laboratoires où on examine en grand nombre des sections polies de minerais.

Nous utilisons habituellement la comparaison du minéral étudié avec plusieurs minéraux connus.

L'un de nous (G. M.) a réalisé au laboratoire de l'École des Mines un procédé pratique qui s'avère très avantageux.

Il consiste à fabriquer une section polie mince (épaisseur de l'ordre de 0,7 mm) de minéraux connus. Elle est montée sur une lame de verre porte-objet où elle est collée avec du baume. Elle est placée de manière à dépasser le porte-objet de quelques millimètres latéralement, et à présenter une limite rectiligne bien franche jusqu'à laquelle le polissage est aussi parfait que possible. On pose cette préparation sur la surface polie du minerai étudié de façon que l'arête-limite de l'étalon soit en juxtaposition du grain minéral étudié, au centre du champ du microscope. Pour l'observation, il suffit d'un minime mouvement de la mise au point pour regarder successivement le minéral étudié et l'étalon.

Une seconde fabrication plus fine convient au cas où l'observa-

tion nécessite les plus forts grossissements : l'étalon doit être plus mince pour pouvoir s'introduire dans l'intervalle très petit entre l'objectif du microscope et la section polie étudiée. La lame polie de comparaison, dont l'épaisseur est réduite à moins de 0,1 mm, est montée sur une lame de rasoir Gillette.

La fabrication comprend les opérations suivantes. Polissage du minéral étalon choisi suivant un plan. Collage de cette face polie sur un verre porte-objet. Collage du porte-objet sur un verre épais. Polissage de la face non collée du minéral, parallèlement à la première, jusqu'à réduction de l'épaisseur du minéral à environ 0,7 mm. Décollage du porte-objet pour le séparer du verre épais. Décollage partiel de la lame polie pour la faire glisser sur le porte-objet, afin qu'elle dépasse latéralement de quelques millimètres. Élimination du bord extrême de la lame polie par usure, afin d'obtenir une limite franche et non biseautée, dépassant légèrement le verre porte-objet. Dans le cas du montage fin sur lame de rasoir, il y a en plus l'opération de déportage de la section polie que l'on fait glisser du porte-objet sur la lame. Enfin les bords coupants du dispositif sont revêtus par un ruban collant (« scotch » ou analogue).

L'un de nous (G. M.) a établi ainsi une collection de 40 pouvoirs-rélecteurs étalons, échelonnés entre 0,03 (fluorine) et 0,86 (argent natif).

BIBLIOGRAPHIE

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
(1956). LXXIX, 355-7.

La chimie des hautes températures, Colloque national du C.N.R.S., Paris 11-13 mai 1954, éditeur : C.N.R.S., Paris, 1955, 1 vol., 264 pages, 160 figures, 160×245 , prix : 2 000 fr.

Cet ouvrage réunit le texte de 21 communications présentées au cours d'un colloque national organisé par le C. N. R. S. en mai 1954. Le nombre de ces communications montre assez combien est resté vivace dans notre pays ce domaine des hautes températures.

Les communications sont groupées sous cinq têtes de chapitre.

1. — Techniques de chauffage à haute température.
2. — Matériaux nouveaux de haute température.
3. — Études physiques à haute température.
4. — Électrolyses et phénomènes électrolytiques à haute température.
5. — Mesure des hautes températures.

Signalons au hasard des pages, les méthodes de fusion sans creuset si bien adaptées au traitement de produits agressifs qui sont ainsi maintenus dans un parfait état de pureté. Ces méthodes peuvent être heureusement combinées avec le chauffage par rayonnement que l'emploi du four solaire a vulgarisé.

Un problème important pour les minéralogistes qui s'intéressent aux synthèses sous pression est celui des matériaux à la fois réfractaires et tenaces à chaud. Les « cermets » alliages d'une matière céramique et d'un métal nous ouvrent, de ce côté, des horizons nouveaux. Mais on ne peut marier n'importe quelle céramique à n'importe quel métal, et l'on verra comment certain accord de maille exige le consentement de la cristallographie.

C'est aussi au cristallographe qu'il faut s'adresser pour comprendre de nombreuses propriétés de matériaux plus classiques, nickel-chrome, par exemple, ou oxydes réfractaires.

Enfin beaucoup de minéralogistes apprendront sans doute avec surprise comment on peut obtenir par électrolyse du tungstène à partir de ses minerais, la scheelite par exemple.

Chaque communication est suivie de la discussion qu'elle a provoquée. L'ensemble est présenté dans une typographie très claire, les figures sont excellentes et ce qui ne gâche rien, l'ouvrage est très bien relié.

G. SABATIER.

Diffusion in Metallen, par W. SEITH, éditeur : Springer-Verlag, Berlin, 1955, 1 vol., 306 pages, 238 figures, 39 tableaux, 160 × 240.

La première édition de ce traité date de 1939. Depuis, les études sur la diffusion dans les métaux ont fait de grands progrès. De nouvelles méthodes expérimentales ont été mises au point et ont permis d'obtenir de nombreux résultats.

Cette deuxième édition revue et augmentée était donc nécessaire. L'exposé est rédigé de manière à intéresser non seulement les spécialistes, mais encore les chimistes, physiciens et métallurgistes intéressés.

Après les définitions et l'énoncé des lois de Fick, l'auteur décrit les méthodes expérimentales et donne leurs résultats essentiels. Il aborde ensuite les théories de la diffusion. Il discute les principaux aspects du sujet et, en particulier, la variation des coefficients de diffusion avec la concentration, les coefficients de diffusion partielle, les systèmes à plusieurs phases, ... Le frittage fait aussi l'objet d'un chapitre.

Les nombreuses illustrations et les tableaux de résultats numériques, l'abondante bibliographie, font de ce traité un ouvrage fort utile.

H. CURIEN.

* *

Propagation des ondes dans les milieux périodiques, par L. BRILLOUIN et M. PARODI, éditeurs : Masson et Dunod, Paris, 1956, 1 vol., 348 pages, 185 figures, 170 × 250, prix : broché : 4 000 fr.

Il est remarquable que les mêmes méthodes mathématiques puissent être efficacement utilisées à la résolution de problèmes posés dans des domaines aussi apparemment éloignés que la cristallographie (agitation thermique, conductibilité électrique dans les cristaux) et l'électrotechnique ou la théorie des télécommunications. Ces méthodes, issues pour une bonne part des travaux personnels de M. Brillouin, sont décrites d'une manière progressive et claire.

Aux chapitres de base, qui rappellent l'exposé que M. Brillouin a fait dans un petit livre publié aux U. S. A. en 1946 (*Wave propagation in periodic structures*), les auteurs ont ajouté un grand nombre de considérations et d'applications, notamment en ce qui concerne : la propagation dans les systèmes limités, dans les guides pour ondes lentes, ou le long des lignes électriques ; le mouvement d'un électron dans un champ périodique mouvant.

Au total le traité constitue un document précieux et un guide sûr dans un domaine scientifique moderne et plein d'allant.

H. CURIEN.

Moravske Nerosty a jejich Literatura, Mährens Minerale und ihre Literatur, par Dr. E. Burkart, révisé par le Dr. T. Kruta, édité par l'Académie tchécoslovaque des sciences, Prague, 1953, 1 004 pages, 180 × 245, prix : 98 Kčs.

Cet ouvrage important fut commencé en 1930 par le Dr. Burkart qui le termina un an avant sa mort survenue en 1941. La guerre empêcha cette œuvre d'être éditée plus tôt, en totalité. Elle fut donc remise à jour de 1950 à 1952 par un certain nombre de scientifiques dirigés par le Dr. T. Kruta.

Ce livre est divisé en quatre parties : 1) références bibliographiques ; 2) table des localités et description des minéraux ; 3) table des minéraux avec indication de leurs différents gîtes ; 4) index alphabétique.

La première partie comprend 1 213 références bibliographiques dont les dates s'échelonnent entre 1669 et 1940.

La seconde partie (pages 84-884) décrit en détail pour chaque gîte, les minéraux qui y ont été trouvés ; certains gisements comme Brannà, Letovice, Lukov, Nedwedice, comprennent un nombre important d'espèces minérales. Les noms de lieux sont donnés en tchèque et en allemand. Ils sont accompagnés du numéro de la carte au 1/75 000^e et des coordonnées géographiques. De nombreuses additions à l'œuvre du Dr. Burkart ont été faites par le Dr. Kruta. Les espèces propres à la Moravie comme par exemple : la rosickyite, la letovicite, etc... y sont décrites en détail. Il est cependant regrettable qu'une courte note ne définisse pas la nature géologique des gîtes et que les paragenèses soient trop souvent passées sous silence. Les 1 800 gîtes cités renferment quelque 500 espèces minérales.

Les deux dernières parties arrêtées à 1950 sont d'un maniement particulièrement facile.

Cet ouvrage bien qu'un peu aride présente un intérêt certain, en particulier, pour les minéralogistes tchécoslovaques. Il est aussi utile pour les étrangers qui doivent s'intéresser aux minéraux de Moravie. (Nous pensons, en particulier, aux conservateurs de collections minéralogiques qui ont généralement les plus grandes difficultés avec les noms de lieux de ce pays.)

Avec le récent livre de R. L. Parker *Die Mineralfunde der schweizer Alpen* (cf. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 1955, 78, 358) il représente un effort notable pour redonner vigueur à la minéralogie régionale.

C. GUILLEMIN.

ERRATUM

Bull. Soc. franç. Minér. Crist., LXXIX, n^{os} 1-3.

P. 179, 8^e ligne :

au lieu de : indo-
lire : irido-

— 11^e ligne :

au lieu de : 114 atomes
lire : 144 atomes

— 12^e ligne :

au lieu de : $\bar{h}kl$
lire : $\bar{h}hl$

— 13^e ligne :

au lieu de : $\bar{h}k\bar{l}$
lire : $\bar{h}h\bar{l}$

— 29^e ligne :

au lieu de : $a_o = b_o = 6,96_4 \text{ \AA}$,
lire : $a_o = 6,96_4 \text{ \AA}$; $c_o = 19,4 \text{ \AA}$

P. 181, 23^e ligne :

au lieu de : \AA
lire : kX

P. 183, 19^e ligne :

au lieu de : \AA
lire : kX

DATES DE PARUTION

du Bulletin de la Société Française de Minéralogie
et de Cristallographie :

N ^{os} 1-3.....	avril	N ^{os} 7-9.....	octobre
— 4-6.....	juillet	— 10-12.....	janvier

Le secrétaire-gérant : A.-J. ROSE.

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE MINÉRALOGIE
ET DE CRISTALLOGRAPHIE

ANNÉE 1936. — BULLETIN DE JUILLET-SEPTEMBRE.

PROPRIÉTÉS DES SURFACES DES CRISTAUX

FACIÈS CRISTALLINS A L'ÉTAT PUR
ET EN PRÉSENCE DE SUBSTANCES ÉTRANGÈRES

PAR I. N. STRANSKI,

Max-Volmer-Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität,
Berlin Charlottenburg

Fritz-Haber, Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem.

Sommaire. — L'auteur rappelle les différentes méthodes énergétiques qui permettent de trouver la forme d'équilibre d'un cristal : méthode de Gibbs-Wulff de l'énergie de surface minimum et méthode de Stranski-Kaischew du travail moyen de séparation d'une particule de la face. Il indique les applications aux cas des cristaux ioniques, homopolaires et métalliques. L'utilisation d'un modèle de cristal très simple permet de se rendre aisément compte des mécanismes de la croissance. Ce même modèle est appliqué à l'étude de la forme d'équilibre du cristal en présence d'un gaz étranger. Ce modèle fait prévoir un certain nombre de phénomènes nouveaux.

Introduction.

L'objet de cet exposé se trouve suffisamment délimité par le sous-titre. Nous traiterons essentiellement les problèmes de la structure et de la stabilité des faces cristallines en supposant connus les réseaux cristallins :

Les études de ce genre peuvent être faites de façon claire et détaillée à l'aide de la forme d'équilibre du cristal considéré. D'après Volmer (1939, p. 82), la forme d'équilibre du

cristal, correspondant à une certaine phase sursaturée, est identique à celle du germe. Par extension des études faites sur des formes d'équilibre de petites dimensions (germes de surfaces et germes unidimensionnels), il est possible de traiter aussi d'autres questions qui concernent non seulement l'état final, mais aussi les mécanismes des phénomènes qui conduisent à cet état final. En tout cas, cette façon de procéder nécessite une justification, car les problèmes de cinétique sont étudiés ici à l'aide de données thermodynamiques, en l'occurrence celles relatives aux travaux de formation de germes. En déterminant les formes d'équilibre, ou ce qui revient au même, les travaux de formation des germes, on définit seulement dans chaque cas la vitesse minimale de la réaction. Évidemment, la fréquence de formation des germes peut être supérieure et la croissance peut procéder plus rapidement, ce qui a lieu, par exemple, sous l'influence de défauts de l'édifice tridimensionnel comme les dislocations, qui sont particulièrement à l'ordre du jour. Toutes ces aberrations ne produisent pas de changement de faciès appréciable, car l'apparition de dislocations ne produit aucun décalage dans la suite des vitesses de croissance des différentes faces. Il n'y a donc pas lieu de s'attendre à des résultats différents de ceux obtenus par les raisonnements indiqués ici.

La forme d'équilibre des cristaux.

Limitons d'abord nos considérations aux cas où le cristal est seulement en présence de sa vapeur diluée.

Pour trouver la forme d'équilibre, il existe deux méthodes :

a) La méthode de Gibbs-Wulff.

La forme d'équilibre d'un cristal est définie par la condition de Gibbs :

$$\sum F_i \sigma_i = \text{minimum} ; n = \text{constante} \quad (1)$$

F_i et σ_i sont les aires et les énergies libres spécifiques de surface de la i ème face cristalline, n le nombre d'unités de croissance.

La pression de vapeur d'un cristal fini, affectant la forme d'équilibre, est alors donnée par l'équation de Volmer (1939, p. 91) :

$$k T L n \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{\partial \sum F_i \sigma_i}{\partial n} = 2 v_0 \frac{\sigma_i}{r_i}; \quad (2)$$

p_r et p_∞ sont respectivement les pressions de vapeur du cristal fini et du cristal illimité ; k est la constante de Boltzmann, T la température absolue ; v_0 est le volume molaire dans le cristal, r_i la distance de la i ème face.

De la relation (2) il découle immédiatement la règle de Wulff pour la construction de la forme d'équilibre. A partir d'un point à l'intérieur du cristal, on mène les normales à toutes les faces possibles ; sur ces droites on porte à partir du point considéré des longueurs proportionnelles aux valeurs correspondantes de σ ; les plans normaux aux segments ainsi construits et passant par leurs extrémités délimitent un polyèdre qui est la forme d'équilibre cherchée (voir aussi Dingham A. (1944) et v. Laue (1944)).

L'équation (2) a cependant un domaine de validité plus grand qu'on ne le pense (Stranski 1953). Les faces participant à la forme d'équilibre possèdent, en effet, la même pression de vapeur si elles sont représentées avec les aires prescrites. Ces faces garderaient cependant les mêmes pressions de vapeur si, r_i restant constant, elles subsistaient comme seule espèce de face, leur aire étant cette fois-ci augmentée. Toutefois, les phénomènes de dissolution et de croissance relatifs au cristal devraient alors aussi se dérouler d'une manière identique. Il en serait de même pour toute espèce de face qui ne fait pas partie de la forme d'équilibre. A de tels édifices pourrait, à la rigueur, revenir un volume beaucoup plus grand que celui de la forme d'équilibre.

b) La méthode de Stranski-Kaischew (1931 et 1935).

L'égalité des pressions de vapeur pour toutes les faces de la forme d'équilibre se ramène pour chaque face, prise séparément, à l'équiprobabilité pour la dissolution et pour la formation d'un plan réticulaire. En simplifiant, cela veut dire

que toutes les faces possèdent le même travail moyen de séparation par particule.

L'équation (2) prend alors la forme suivante :

$$kT L n \frac{p_r}{p_\infty} = \bar{\varphi}_\infty - \bar{\varphi}_r = \varphi_{1/2} - \bar{\varphi}_r, \quad (3)$$

$\bar{\varphi}_r$ étant le travail moyen de séparation par particule d'un plan limitant la forme d'équilibre à laquelle correspond p_r , $\bar{\varphi}_\infty = \varphi_{1/2}$ est le travail de séparation d'une particule de la position du demi-cristal.

Pour trouver la forme d'équilibre associée à la pression p_r , on opère de la façon suivante : on part d'une forme simple quelconque et on prélève, les unes après les autres, toutes les particules pour lesquelles on a $\varphi_i < \bar{\varphi}_r$. De cette façon apparaissent toutes les faces appartenant à la forme d'équilibre. On fait alors varier les aires jusqu'à ce que chaque face donne un travail moyen de séparation égal à $\bar{\varphi}_r$ (Volmer 1939, p. 90-97; Knacke O., I. N. Stranski 1952, p. 389).

Les deux méthodes furent appliquées, en particulier, aux cas de deux modèles cristallins. L'un de ces modèles est celui d'un cristal homopolaire à réseau cubique simple, préconisé par Kossel (1928) et ne faisant intervenir que des forces d'attraction additives. L'autre modèle est celui d'un cristal ionique, type NaCl, dont les ions exercent entre eux soit simplement des forces coulombiennes, soit en plus des forces répulsives de Born. Sur de tels modèles, Madelung (1919), Born et Stern (1919), calculèrent respectivement l'énergie réticulaire et les énergies superficielles ; Kossel (1927 et 1928) et Stranski (1928) procédèrent sur le même modèle aux premières considérations d'équilibre, de dissolution et de croissance à l'aide des travaux moyens de séparation.

Les deux méthodes conduisent aux mêmes résultats si elles sont appliquées correctement. La première méthode, qui utilise la notion d'énergie libre de surface, est nettement la plus ancienne. Les résultats les plus importants sur les équilibres et sur les processus de croissance et de dissolution des cristaux, n'ont cependant pu être atteints qu'avec la deuxième

méthode. On a seulement su reconnaître les processus qui se déroulent à la surface d'un cristal (même sous la pression de saturation) tels que les changements de profil ou « Vergröberung », qu'au moment où l'on procéda à l'analyse des travaux de séparation des particules de la surface cristalline.

Le cristal de NaCl.

De tous les cristaux ioniques traités, il résulte que la forme d'équilibre est constituée d'une seule forme cristalline : pour les cristaux type NaCl, c'est la forme du cube.

Les unités de croissance situées aux arêtes et aux sommets du cube possèdent un travail de séparation nettement plus élevé que celles qui se trouvent en position du demi-cristal. Les unités de croissances qui doivent intervenir ici sont les molécules de NaCl pour lesquelles les travaux de séparation obtenus sont inférieurs à ceux d'un seul ion. A l'équilibre, les arêtes et les sommets du cube de NaCl sont à bords nets à l'échelle atomique (Stranski 1928). La face du cube, comme seule forme d'équilibre, avance au cours de la croissance couche après couche.

En considérant plus en détail ce processus, il résulte (Brandes et Volmer 1927 et 1931) qu'il est lié à la formation de germes à deux dimensions, germes qui peuvent être définis d'une façon tout à fait analogue aux germes à trois dimensions comme une forme d'équilibre à deux dimensions. A la place des faces cristallines, apparaissent ici les lisières du germe à deux dimensions ; les énergies libres spécifiques de lisière se substituent aux énergies libres spécifiques de surface. On trouve dans le cas de NaCl (Stranski, Kaischew, 1934) que les germes de surface à contours rectangulaires, issus du sommet du cube et formés de doubles couches d'ions, sont favorisés du point de vue statistique. Si nous désirons, par contre, nous servir de la notion de travail moyen de séparation, nous obtenons, d'une façon tout à fait analogue, que, pour toute lisière active, toutes les chaînes d'unités de croissance doivent présenter la même valeur (Stranski et Kaischew

1934 et 1935). Toutes les autres faces du cristal type NaCl sont impossibles en tant que faces complètes (faces lisses). Elles ne sont réalisables que sous forme de faces qui ont « changé de profil » (Vergrößert)⁽¹⁾. Pour un cristal d'une dimension suffisante, ce processus de « changement de profil » (Vergrößerung) se poursuit, même pour une croissance très lente. Les faces qui appartiennent à la zone de l'arête du cube sont alors composées d'un ensemble d'arêtes de cubes, les autres faces restantes étant formées par un ensemble de sommets de cubes. L'énergie de surface d'un tel ensemble diminue continuellement, rapidement d'abord, puis de plus en plus lentement, à mesure que le « changement de profil » (Vergrößerung) augmente (Stranski 1928 et 1932). Le comportement de telles faces placées dans leur vapeur a été étudié d'une façon détaillée par voie expérimentale (Raether H 1946).

Le cristal homopolaire idéalisé, à réseau cubique simple.

A l'aide de ce modèle, il a été possible, à l'époque, de mettre en évidence la relation qui existe entre la forme d'équilibre et le rayon d'action des forces de liaisons qui règnent entre les particules du cristal (Stranski 1931, 1934, 1935).

Si le rayon d'action se limite aux premiers voisins, la forme d'équilibre est donnée par la seule forme du cube. Si des seconds voisins interviennent, les faces (011) et (111) apparaissent en plus de telle sorte que le faciès devient de plus en plus riche. Remarquons à ce propos, qu'en principe, le faciès d'équilibre devient de plus en plus pauvre, si les dimensions du cristal diminuent (si p_r augmente et $T = \text{cte}$) (Stranski et Kaischew 1935, Kaischew, Keremidtschiew et Stranski 1942, Volmer 1928).

Si on se limite aux forces entre premiers voisins, la théorie

(1) Face qui a changé de profil par un processus de réarrangement de surface; les faces de ce nom sont alors composées de faces complètes de différentes notations cristallographiques.

se révèle particulièrement fructueuse. Ainsi, la théorie statistique de l'équilibre des cristaux finis a pu être complétée; cela permet aussi le calcul statistique des fréquences de germination (Becker R. et W. Döring 1935, Kaischew et Stranski 1934).

Signalons encore la règle suivante qui découle de telles considérations et qui s'est avérée particulièrement commode pour décider si une face appartient à la forme d'équilibre (du cristal infiniment grand): on essaie de trouver si pour la couche extrême de cette face il existe une lisière dont l'énergie spécifique est $\rho \leq 0$. S'il en est ainsi, la face ne fait pas partie de la forme d'équilibre; la face croît alors par adjonction de chaînes. Dans le cas de $\rho < 0$, il en résulte un « changement de profil » (Vergrößerung) de telle manière que la face présente des stries parallèlement à ces lisières. S'il existe dans cette face de telles lisières suivant plusieurs directions, l'adjonction d'une particule peut alors avoir lieu directement; a fortiori, cette face n'appartient pas à la forme d'équilibre.

La réciproque de cette règle n'est cependant pas vraie. La couche externe d'une face pourrait très bien ne pas satisfaire à $\rho \leq 0$ et, malgré cela, elle pourrait ne pas appartenir à la forme d'équilibre. C'est le cas (par exemple la face complète (012) de NaCl) si la face peut cependant présenter un « changement de profil » (Vergrößerung) spontané (Stranski 1928 et 1932).

Cristaux métalliques.

C'est Straumanis (1931, 1932, 1934) qui signala le premier le fait que les cristaux métalliques croissaient suivant les lois valables pour les cristaux homopolaires. Les connaissances acquises depuis ont amplement confirmé ce point. Les tableaux I a-d (que je dois au Dr Honingmann) donnent un résumé des faciès des cristaux métalliques et non métalliques. Il est à remarquer que l'interaction des particules de la surface ne dépasse guère le rayon d'action des deuxièmes voisins. Certains faits contraires se sont toujours révélés douteux et proviennent probablement de phénomènes d'adsorption.

TABLEAU I a

Formes d'équilibre théoriques et observées
dans les cristaux métalliques et moléculaires
type cubique faces centrées.

Formes théoriques :

Faces φ_1 : (111) et (001) ; faces φ_2 : (011).

Formes observées :

SUB- STANCE	CONDITIONS	FACES			FACES ACCES- SOIRES	AUTEUR
		111	001	011		
Pt.....	Sublimation	+	rare			GUNTZ 1905
	Chauffage de Pt dans un mélange de Cl_2 , CO et d'air	+	+	+		Törnebohm 1891
	Par chauffage de Pt dans un bain fondu de silicates	+	+			Ebelmen 1851
	Cristaux naturels	+	+	+		
Au.....	Sublimation	+	+			Kahlbaum 1902
	Cristallisation à partir d'une solution de $\text{H}(\text{AuCl}_4)$ acidifiée à HNO_3 ou HCl	+	+	+	123	Averkief 1903
	Cristaux naturels; prédominent les formes	+	+	+		
Ag.....	Sublimation	+	+			Forty 1953
Cu.....	Sublimation	+	+			Müller 1950
Pb.....	Sublimation	+	+			Kahlbaum 1902
Ni.....	Microscope à émission	+	+	+		Gomer 1953
Cl_4	Sublimation 90—100°	+				Wahl 1913
	A partir de Benzène	+				Mark 1924
C_6Br_6 ...	A partir de Xylol	+	+			Hendrick 1926
Adaman- tane..	Sublimation	+	+			Nowacki 1945

TABLEAU I b

Formes d'équilibre théoriques et observées
dans les cristaux métalliques et moléculaires
du type cubique centré.

Formes théoriques :

Faces $\varphi_1 : (011)$; $\varphi_2 : (001)$; $\varphi_3 : (111), (211)$.

Formes observées :

SUBSTANCE	CONDITIONS	FACES				FACES ACCES- SOIRES	AUTEUR
		011	001	211	111		
K	Sublimation	+	+	+			Neumann
Zr.....	Décomposition des halogénures de Zr	+	+				Döring 1952
W.....	Décomposition de WCl_6	+					Wagner 1953
W..... Mo..... Ta.....	Microscope à émission	+	+	+			Müller 1949 et 1950
W..... Ta.....	Microscope à émission	+	+	(+)		(013)(123)	Drechsler 1953
$Pt(CH_3)_4$	Solution dans hydrocarbures et éthers	+					Rundle 1947
$(C_2H_5)_3$ — As Cu I ₄ ..		+					Wells 1936
$(CH_2)_6N_4$	Sublimation croissance de sphères	+	+	+			Käischew 1946-47
$(CH_2)_6N_4$	Sublimation	+	+	(+)			Honigmann 1953

TABLEAU I c

Formes d'équilibre théoriques et observées
dans les cristaux moléculaires type diamant.

Formes théoriques :

Faces φ_1 : (111), (001); φ_2 : (011).

Formes observées :

SUBSTANCE	CONDITIONS	FACES			AUTEURS
		111	001	011	
Diamant.....	Naturel	+	+	+	Welch 1915
As ₄ O ₆	Sublimation	+			
As ₄ O ₆	A partir de solution HCl — NH ₄ OH	+			
Sb ₄ O ₆	Sublimation	+	+	+	Debrov 1864
Sb ₄ O ₆	Solution dans H ₂ SO ₄ Conc.	+	+		Roberts 1935
Acétate basique de béryllium..	A partir de nombreux solvants par exemple CHCl ₃ , CH ₃ COH et sublimation	+			Serra 1935
		+			Steinmetz 1907

TABLEAU I d

Formes d'équilibre théoriques et observées
dans les cristaux métalliques avec structure hexagonale compacte.

Formes théoriques :

Faces φ_1 : (0001), (10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0); φ_2 : (11 $\bar{2}$ 0), (0 $\bar{1}$ 2).

Formes observées :

SUB- STANCE	CONDITIONS	FACES			FACES ACCES- SOIRES	AUTEURS
		0001	10 $\bar{1}$ 1	10 $\bar{1}$ 0		
Cd ..	Sublimation				11 $\bar{2}$ 0	Stranski 1949 et travaux précé- dents
Zn ..	Croissances de sphères	+	+	+	10 $\bar{1}$ 2	
Cd ..	Sublimation	+	+	+		Straumanis 1934
Zn ..	Sublimation dans H ₂	+	+	+	11 $\bar{2}$ 0	Straumanis 1932
Mg ..	Sublimation dans H ₂	+	+	+		Straumanis 1934
Be...					11 $\bar{2}$ 0	Bragger 1885
		+		+	10 $\bar{1}$ 2	d'après Groth

Dans le tableau II on a rassemblé les résultats de Müller E. W. (1949) obtenus sur une pointe de W à l'aide de son microscope à émission électronique. On constate que le schéma du cristal homopolaire se vérifie étonnamment bien pour les phénomènes de diffusion de surface du tungstène. Les transitions considérées à ce propos sont visibles dans la figure 1. Ces investigations ont été développées entre temps par M. Drechsler (1954); elles aussi donnent une entière concordance entre la théorie et l'expérience.

TABLEAU II

(d'après E. W. Müller).

Énergies d'activation pour les transitions à la surface.

FACE	TRANSITION D'APRÈS FIG. 1	ÉNERGIES D'ACTIVATION EN CAL/MOLE	
		CALCULÉES D'APRÈS STRANSKI ET SUHRMANN	MESURÉES D'APRÈS MÜLLER
011	$a-a$	32.600	30.000 ± 4.000
	$c-a$	101.500	
	$c-b$	79.000	80.000 ± 8.000
	$c-d$	112.000	
	$c-e$	107.300	106.500 ± 8.000
001	$a-a$	74.600	
	$c-b$	98.300	85.000 ± 20.000
	catalytique	58.000	45.000 ± 6.000

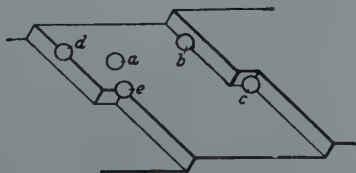


FIG. 1. — Sites atomiques sur une face d'un cristal de tungstène. (D'après I. N. Stranski, R. Suhrmann et E. W. Müller.)

La figure 2 montre une reproduction, d'une rare beauté, d'une pointe de W (E. W. Müller 1956) faite avec des ions hélium; elle montre des atomes isolés des plans structuraux.

Ainsi, se trouvent confirmés expérimentalement ces ensembles de lisières si importants du point de vue théorique. La figure 3 donne la photographie d'émission électronique d'une pointe

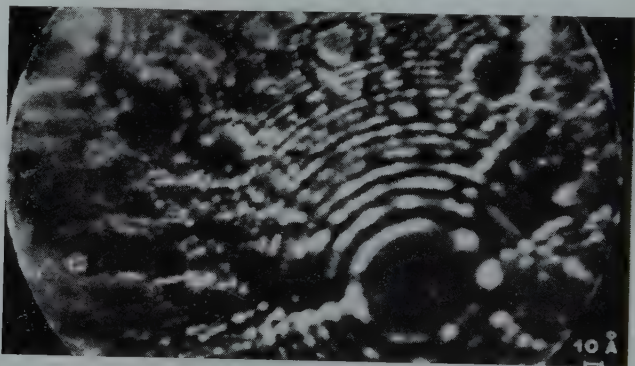


FIG. 2. — Détails d'une pointe de tungstène de rayon de courbure de 470 \AA à $T = 21^\circ \text{ K}$ à l'aide du microscope à émission d'ions hélium. Tension appliquée $15,8 \text{ kV}$. (D'après E. W. Müller.)

de Ta métallique (Drechsler 1956) ; cette surface métallique est certainement à compter parmi les surfaces métalliques les

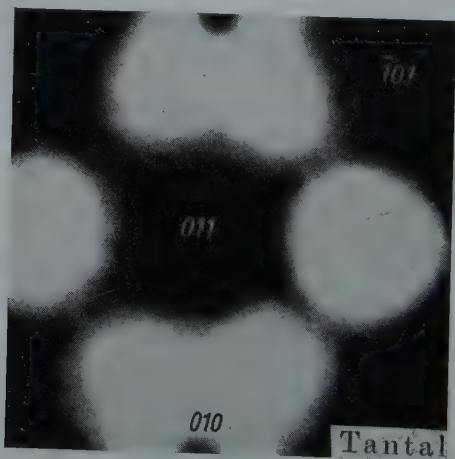


FIG. 3. — Image d'émission électronique d'un cristal de tantale libéré de toute couche d'adsorption après recuit de 2700° C . Température 25° C , pression des gaz résiduels 10^{-11} Torr . (D'après M. Drechsler.)

plus pures. Elle montre seulement les faces (011) et (001). On note l'absence de la face (112), face dont l'apparition sur l'urotropine et sur W, avec disparition simultanée de (111), a été expliquée en considérant certaines déformations de réseau (Honigmann, Müller et Stranski 1950).

La forme d'équilibre du cristal en présence d'un gaz étranger.

Dans les raisonnements qui précèdent, on a exclu la présence dans la phase gazeuse de corps étrangers. Cependant, il serait difficile de citer un minéral qui se forme dans de telles conditions ; de même dans des expériences de laboratoire, il n'est pas facile d'éviter ces corps étrangers.

Très souvent, on a indiqué des changements de faciès sous l'influence de gaz étrangers ou de compagnons de solution. Les mesures les plus précises ont cependant été faites à l'aide de la méthode de l'émission électronique (Müller 1949, Drechsler 1956, Stranski et Suhrmann 1947). De même a-t-on discuté la formation des figures de corrosion en se basant sur les formes d'équilibre (Mahl et Stranski 1942). Cependant, toutes ces influences ont été expliquées à l'aide des variations des coefficients de condensation, c'est-à-dire d'une façon phénoménologique.

A titre d'illustration, signalons les résultats expérimentaux de Moreau et Bénard (1955 et 1954), obtenus avec les alliages Fe-Cr et Ni-Cr soumis à haute température à une atmosphère de H_2/H_2O . Dans le domaine de réduction, les surfaces restent lisses ou bien le deviennent le cas échéant. Dans le domaine d'oxydation, par contre, elles se recouvrent de gradins dont les éléments se distinguent du point de vue cristallographique du support (fig. 4).

Même, si dans ce cas, il y a formation d'une phase nouvelle et que, de ce fait, les processus deviennent plus compliqués que dans le cas d'une simple adsorption, il est nécessaire de les ranger dans la même classe de phénomènes.

Comme dernier exemple, indiquons les résultats de Kern

(1953) sur la cristallisation des halogénures alcalins à partir de la solution aqueuse. Pour des sursaturations croissantes,

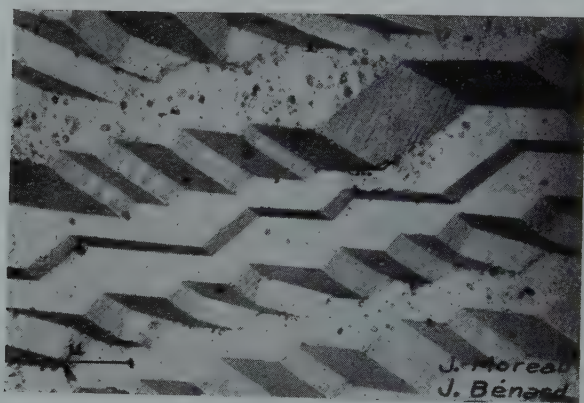


FIG. 4. — Dans le domaine d'oxydation la surface se recouvre de gradins.
(D'après Moreau et Bénard.)

on atteint un domaine dans lequel les cristaux se séparent sous forme d'octaèdre, tandis que la forme du cube apparaît

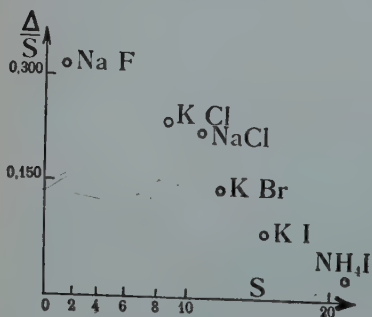


FIG. 5. — Pour des degrés de sursaturations $\frac{\Delta}{S}$ situés en dessous des points figuratifs les halogénures alcalins considérés présentent les faces (100) et en dessus (111); S concentration de saturation en moles de sel pour 100 moles d'eau.
(D'après R. Kern.)

aux faibles sursaturations (la forme du cube correspond à la forme d'équilibre définie évidemment par rapport au milieu pur), (fig. 5).

Dans ce cas aussi, il s'agit d'un changement net de la forme d'équilibre, changement imputable aux variations des conditions du milieu environnant le cristal. En effet, dans le cas de la phase ambiante pure, une augmentation de la sursaturation ne produit qu'une diminution de dimension de la forme d'équi-

libre au cours de laquelle la forme du cube doit apparaître a fortiori.

Nous développons les raisonnements (1) à l'aide du modèle si souvent utilisé du cristal homopolaire à réseau cubique simple. Dans ce cas aussi nous arriverons à faire ressortir les principaux points d'autant plus nettement que le modèle choisi est plus simple. Nous continuons donc à admettre que seuls les premiers voisins agissent de manière additive, c'est-à-dire que le travail de séparation d'une particule se décrit par $n \cdot \varphi_{aa}$, n étant le nombre de premiers voisins; les indices aa sont pris ainsi par opposition aux indices ab réservés à l'adsorption d'une molécule étrangère.

A l'aide des énergies spécifiques de surface, la figure 6 illustre d'abord d'une manière schématique ce qui peut arriver dans un tel cas. Le cube est la forme d'équilibre d'après les hypothèses faites. La figure représente deux sections avec σ porté en coordonnées polaires. Si le cristal est entouré d'un gaz étranger, ce dernier sera adsorbé plus ou moins sur chacune des faces. Il en résulte des valeurs plus faibles de σ et la forme peut varier fortement, ce qui est indiqué dans la figure par les pointillés et les tirets.

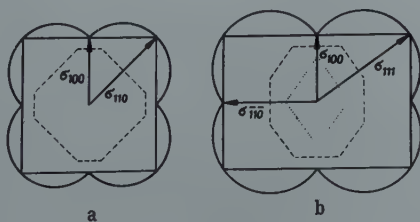


FIG. 6. — Forme d'équilibre d'un cristal sans (a) et avec l'influence de l'adsorption (b).

Nous choisissons comme substance étrangère un gaz monoatomique ayant trois valences disponibles, mais qui ne peuvent être satisfaites que sur les particules du cristal de la manière indiquée dans la figure 7. On pose donc $\varphi_{bb} = 0$ et tant que

(1) Présenté pour la première fois à Paris le 18.2.1956 devant l'Association française de Cristallographie.

l'on a $\varphi_{ab} < \varphi_{aa}$ il est possible de considérer des phénomènes d'adsorption simple. Ceux-ci se produiront donc d'une façon très différente aux faces de notre cristal.

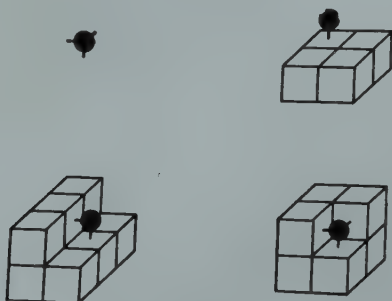


FIG. 7. — Gaz monoatomique ayant trois valences disponibles et pouvant uniquement se satisfaire aux différents sites du monocristal.

Si nous partons de l'isotherme d'adsorption de Gibbs,

$$K = - \frac{n}{kT} \frac{\partial \sigma}{\partial n}, \text{ ou aussi } \Delta \sigma = -kT \cdot K_0 \int \frac{K}{K_0} \frac{\partial n}{n} \quad (4)$$

et en plus de celle de Langmuir

$$\frac{K}{K_0} = \frac{n}{A + n} \quad (5)$$

nous arrivons à la relation :

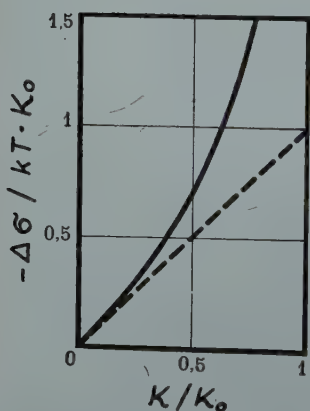
$$\Delta \sigma = kT \cdot K_0 \ln \left(1 - \frac{K}{K_0} \right) \quad (6)$$

qui tend vers $-\infty$ pour $K/K_0 = 1$ (fig. 8). K est le nombre de molécules adsorbées par cm^2 ; K_0 le recouvrement maximum (sites d'adsorption par cm^2), n le nombre de molécules de gaz par cm^3 et

$$A = K_0 \frac{\nu \exp(-\lambda/kT)}{(kT/2\pi m)^{1/2}} \quad (7)$$

FIG. 8. — Abaissement de l'énergie spécifique de surface $\Delta \sigma$ et degré de recouvrement.

Dans ce cas ν est la fréquence de vibration de l'atome adsorbé ;



λ la chaleur d'adsorption et m la masse de la molécule.

On a les rapports suivants entre les trois faces (001), (011) et (111) du cristal :

$$\left. \begin{aligned} K_o(001) : K_o(011) : K_o(111) &= 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \sigma(001) : \sigma(011) : \sigma(111) &= 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3} \\ \lambda(001) : \lambda(011) : \lambda(111) &= 1 : 2 : 3 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Les valeurs de σ se rapportant aux faces pures.

On a introduit comme valeurs type, $m = 50/\text{NL}$ et $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

De cette façon nous arrivons aux résultats rassemblés dans les figures 9 et 10. $\Delta\sigma$ est donné d'une façon univoque par K/K_o et la température. K/K_o est fixé principalement par λ/T .

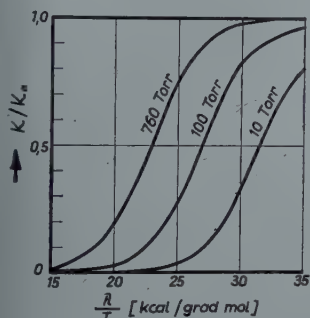


FIG. 9.

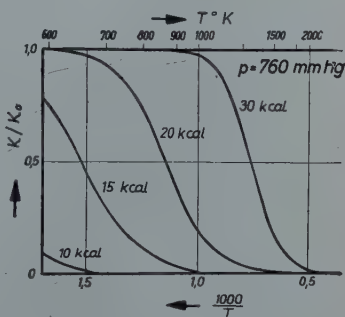


FIG. 10.

FIG. 9. — Degré de recouvrement et température.

FIG. 10. — Degré de recouvrement en fonction de la température pour les trois faces (100), (110) et (111) caractérisées par leur chaleur d'adsorption 10, 20 et 30 K. cal.

La figure 9 permet de tirer des conclusions sur le comportement d'une seule face en posant $\lambda = \text{cte}$. Mais, elle nous permet également de tirer des conclusions quant au comportement relatif de différentes faces à température constante. Dans ce cas, bien entendu, on ne peut alors considérer que quelques valeurs de l'abscisse. La figure 10 est, de ce point de vue, plus claire. Comparons, par exemple, les courbes correspondant à 10, 20 et 30 K. cal. à température constante.

Pour les températures très basses on trouve pour toutes les faces, n étant fini, un recouvrement presque total. Cela veut dire que toutes les valeurs de σ sont diminuées notablement, de par ce fait la forme d'équilibre est devenue plus petite, mais que du point de vue géométrique, la forme reste semblable. Pour des températures croissantes, on arrive cependant dans des domaines où les différentes faces se différencient appréciablement. Choisissons à titre d'exemple la valeur 1000° K de l'abscisse ; (111) se trouve pratiquement couvert, (011) à peu près à 20 % et la face (001) se trouve presque libre. Cela veut dire que, $\sigma_{(111)}$ est fortement changé, $\sigma_{(011)}$ peu affecté et $\sigma_{(001)}$ se trouve inchangé. Cet état de chose pourrait conduire à une transformation intégrale de la forme d'équilibre en ce sens que les faces (111) subsistent seules.

Passons maintenant à la considération de chaque face.

(001). La face du cube est, dans le cas du cristal en milieu pur, la seule face de la forme d'équilibre. En tant que telle sa croissance est liée à la formation de germes à deux dimensions. Le germe de surface est à contours quadratiques (fig. 11 a) et son énergie spécifique de lisière est :

$$001 \rho \ 011 = \varphi_{aa}/2 \delta = \sigma_{001} \delta ;$$

δ représente la distance entre deux proches voisins. Si nous laissons libre cours à l'adsorption, les valeurs de ρ tombent à :

$$001 \rho' \ 011 = \sigma_{001} \delta - \Delta \sigma_{011} \delta \sqrt{2}.$$

La notation des lisières est faite de telle façon que l'on retrouve à gauche de ρ les indices de la face de base et à droite l'indice d'une face dont l'arête de combinaison avec la face de base est parallèle à la lisière.

Dans la figure 11, ainsi que les figures 12 et 13, on a indiqué par des hachures sombre les sites fortement occupés de la face (111) et les sites moins occupés de (011) par des hachures plus claires, les faces (001) ne portant pas de hachures puisqu'elles sont presque non couvertes.

Il peut aussi apparaître une autre lisière (fig. 11 b) dont la

valeur de ρ est trop grande en milieu pur pour qu'elle apparaisse sous la forme d'équilibre :

$$001 \rho 111 = \sigma_{001} \delta \sqrt{2}.$$

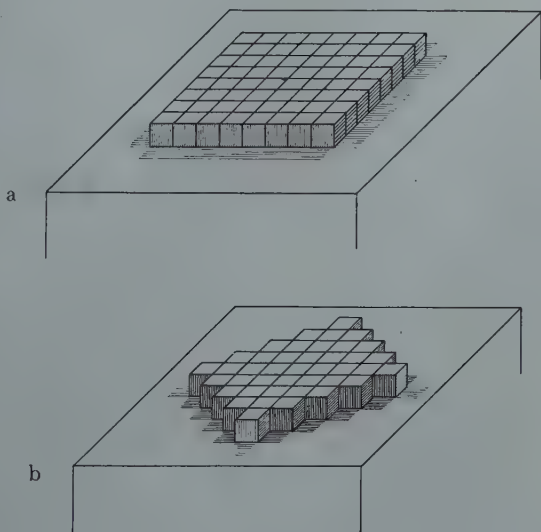


FIG. 11 a et b. — Germe de surface de contour quadratique ; adsorption le long des lisières.

Si l'adsorption a lieu, on obtient par contre :

$$001 \rho' 111 = \sigma_{011} \delta - \Delta \sigma_{111} \delta \sqrt{3}.$$

Si $\Delta \sigma_{111} > 0$ la lisière en question doit apparaître. Dans le cas d'une adsorption plus forte, elle peut même limiter entièrement le germe de surface. Si l'adsorption est très forte, le germe de surface peut dégénérer en un seul atome, c'est-à-dire, la face de base (001) ne fait plus partie de la forme d'équilibre.

(011). Dans le cas de la phase pure, cette face n'appartient pas à la forme d'équilibre, car elle croît seulement de par les germes unidimensionnels (chaînes d'unités de croissance). On a, en effet :

$$011 \rho 001 = 0 \text{ et } 011 \rho 111 = \sigma_{001} \delta / \sqrt{2}.$$

Si l'adsorption s'effectue on obtient par contre :

$$001 \rho' 001 = \Delta \sigma_{001} \delta \sqrt{2}/2$$

puisque l'adsorption a régressé le long de cette lisière et :

$$001 \rho' 111 = \sigma_{001} \delta \frac{1}{\sqrt{2}} - \Delta \sigma_{111} \delta \sqrt{3}$$

puisque l'adsorption le long de cette lisière est analogue à celle d'une face (111), la germination à deux dimensions devient donc nécessaire au lieu de celle à une dimension. La striation qui peut avoir lieu dans la phase pure suivant l'arête du cube peut même devenir une striation normale à cette dernière.

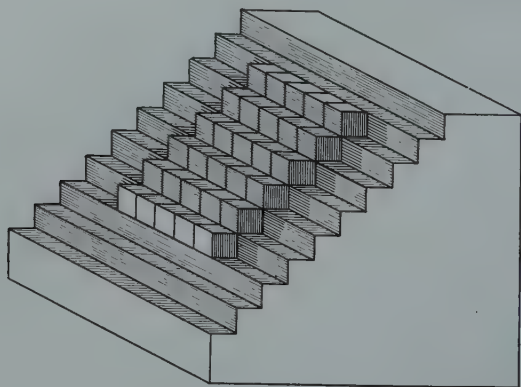


FIG. 12. — Adsorption le long des lisières d'une face (110).

(111). Dans le milieu pur cette face n'appartient pas non plus à la forme d'équilibre, car on a pour toutes les valeurs de hkl : $111 \rho hkl = 0$. De ce fait la croissance a lieu sans germination ; toute unité de croissance qui arrive est directement fixée.

Dans le cas de l'adsorption (fig. 13) il intervient par contre deux valeurs de ρ' :

$$\text{fig. a) } 111 \rho' 001 = \Delta \sigma_{111} \delta \sqrt{3}/2 \text{ et}$$

$$\text{fig. b) } 111 \rho' 011 = \Delta \sigma_{111} \delta \sqrt{3}/2 = \Delta \sigma_{011} \sqrt{2} \delta.$$

Ces deux valeurs de ρ' sont positives du fait que l'adsorption a été diminuée le long des lisières. Si $\Delta \sigma_{011} \sim 0$, le germe de surface prend la forme d'un hexagone régulier, dans le cas contraire, ce sont les lisières $111 \rho' 011$ qui prédominent.

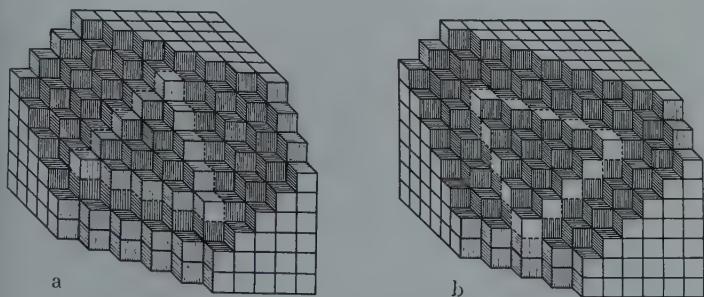


FIG. 13 a et b. — Adsorption le long des lisières d'une face (111).

Conséquences supplémentaires.

On pourrait se poser la question suivante : toutes les faces autres que les trois étudiées ici méritent-elles une étude analogue ? Nous répondrons par la remarque importante suivante : une liaison forte d'une molécule étrangère avec une surface cristalline nécessite un groupement précis des unités de croissance. Mais puisque d'autre part, une adsorption forte est liée à la condition d'une densité superficielle suffisamment élevée, il en résulte que les faces qui apparaissent de par l'adsorption portent toujours des indices relativement simples.

En vertu des hypothèses faites sur la forme et les possibilités de liaison des molécules étrangères, il résulte que la face (111), est composée uniquement de sites d'énergie de fixation $3 \varphi_{ab}$, la plus fortement affectée par l'adsorption. Les faces vicinales qui appartiennent à (111) ont également un pouvoir adsorbant élevé qui diminue d'ailleurs rapidement à mesure qu'augmente leur écart angulaire avec cette dernière, car il apparaît à côté des sites $3 \varphi_{ab}$ également des sites dont les énergies de fixation sont $2 \varphi_{ab}$ et φ_{ab} .

La zone parallèle à l'arête du cube se distingue particulièrement par son pouvoir d'adsorption faible. A l'intérieur de cette zone la face (011) possède cependant le pouvoir le plus grand, la face (001) possédant le pouvoir adsorbant le plus faible, (011) présente exclusivement des sites $2\varphi_{ab}$, et (001) uniquement des sites dont l'énergie est φ_{ab} . De cette manière les trois faces (001), (011) et (111) correspondent bien aux trois possibilités extrêmes.

Vu les conditions énergétiques admises, disons quelques mots sur l'adsorption activée qui doit entrer en ligne de compte ici. Cependant, nous avons évité toutes les complications qu'introduit l'adsorption activée en supposant un gaz monoatomique. Dans le cas normal (molécules polyatomiques) de tels phénomènes ne pourraient avoir lieu suffisamment rapidement qu'à des températures supérieures. En ce qui concerne la croissance cristalline il s'ensuit qu'elle est d'une part accélérée par suite de la diminution des travaux de formation de germes à deux dimensions, d'autre part gênée à cause des processus supplémentaires d'échange de liaison entre unité de croissance et molécule adsorbée.

L'opinion répandue jusqu'à présent selon laquelle une face apparaît sur le cristal lorsqu'elle se trouve empêchée stériquement par suite d'adsorption de molécules est au moins incorrecte. Un empêchement stérique, de même importance, existe aussi bien pour les faces fortement adsorbantes que pour les faces libres de toute adsorption. Seul est d'importance, l'empêchement stérique qui se manifeste aux lisières des germes de surfaces et celui-ci est, dans tous les cas, du même type. Cependant, les travaux de formation des germes à deux dimensions des différentes faces se trouvent, en partie, modifiés dans des directions opposées.

De toutes façons le processus d'activation, lors de l'adsorption activée, doit être considéré plus en détail. Celui-ci pourrait inclure, en plus, les groupements des unités de croissance à la surface et de ce fait faire intervenir les processus de « changement de profil » (« Vergrößerung ») de la surface. D'ailleurs en tenant compte d'une énergie d'activation le com-

portement différent des faces ne peut devenir que plus net. Plus haut nous avons donné les rapports suivants pour les trois faces :

$$\lambda_{111} : \lambda_{011} : \lambda_{001} = 3 : 2 : 1$$

il en résulte dès à présent que $3 - D : 2 - D : 1 - D$ (D dépendant du rapport $\varphi_{ab} : \varphi_{bb}$) donc que les faces se différencient plus franchement. L'adsorption a lieu seulement sur les faces qui dans le cas normal apparaissent peu ou pas du tout. L'adsorption n'aurait lieu sur les autres faces, comme nous l'avons déjà dit, que si elle était accompagnée simultanément du phénomène de changement de profil « Vergrößerung ».

Les raisonnements exposés sont valables aussi, en principe, pour les cristaux issus de la phase fondue et de solutions.

En dernier lieu, consacrons quelques mots aux systèmes polycristallins. En ce qui concerne la surface de ces ensembles, il faut souligner deux propriétés qui les distinguent. D'abord, les domaines de surface sont nettement plus petits dans les polycristaux. D'autre part, il existe à la surface de tels assemblages des groupements d'unités qui ne se trouvent pratiquement pas dans les monocristaux, en l'occurrence les groupements possibles aux joints de grains. Ces deux propriétés conduisent à une augmentation de la mobilité des unités à la surface du polycristal. Cependant, les circonstances qui existent dans le monocristal se rapprochent de celles du polycristal à cause des dislocations.

Je ne voudrais pas conclure sans remercier chaleureusement M. le Dr O. Knacke pour ses précieuses discussions et son aide.

BIBLIOGRAPHIE

- BORN, M. et STERN, O. (1919). — *Ber. Berl. Akad.*, 48, 911.
 BRANDES, J. H. et VOLMER, M. (1927). — *Z. phys. Chem.*, Dtsch., 126, 198.
 — (1931). — *Z. phys. Chem.*, Dtsch., 155, 466.

- DINGHAS, A (1944). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 105, 304.
- DRECHSLER, M. (1954). — *Z. Elektrochem.*, Dtsch., 58, 327, 334 et 340.
— (1956). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 107, 161.
- HONIGMANN, B., MÜLLER, E. W. et STRANSKI, I. N. (1950). — *Z. phys. Chem.*, Dtsch., 196, 51.
- KAISCHEW, R., KEREMIDTSCHIEW, L. et STRANSKI, I. N. (1942). — *Z. Metallkde*, Dtsch., 34, 201.
- KERN, R. (1953, a). — Thèse, Strasbourg.
— (1953, b). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 76, 326 et 391.
- KNACKE, O. et STRANSKI, I. N. (1952). — *Ergebn. exakte Naturw.*, 26, 383.
- KOSSEL, W. (1927). — *Nachr. Ges. Wiss., Göttingen, Math.-Phys. K 1*, 135.
— (1928). — *Leipziger Vorträge*, 1.
- LAUB, v. M. (1944). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 105, 124.
- MADLUNG, E. (1919). — *Phys. Z.*, Dtsch., 20, 494.
- MAHL, H. et STRANSKI, I. N. (1942). — *Z. phys. Chem.*, B, Dtsch., 51, 257 et 319.
- MOREAU, J. et BENARD, J. (1955). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 241, 1574.
— (1954-55). — *J. Inst. Metals*, G. B., 83, 87.
- MÜLLER, E. W. (1949). — *Z. Phys.*, Dtsch., 126, 642.
— (1956). — *Z. Naturforsch.*, A, Dtsch., 11, 88.
- RAETHER, H. (1946). — *Optik.*, Dtsch., 1, 296.
- STRANSKI, I. N. (1928). — *Z. phys. Chem.*, Dtsch., 136, 239.
— (1931 a). — *Z. phys. Chem.*, B, Dtsch., 11, 342.
— (1931 b). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 78, 373.
— (1932). — *Z. phys. Chem.*, B, Dtsch., 17, 127.
- STRANSKI, I. N. et KAISCHEW, R. (1934). — *Z. phys. Chem.*, B, Dtsch., 34, 100, 114, 312.
- STRANSKI, I. N. (1943). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 105, 103.
- STRANSKI, I. N. et SUHRMANN (1947). — *Ann. Phys.*, Dtsch., 1, 153 et 179.
- STRANSKI, I. N. et KAISCHEW, R. (1935). — *Phys. Z.*, Dtsch., 36, 393.
— (1935). — *Ann. Phys.*, Dtsch., 23, 330.
- STRAUMANIS, M (1931). — *Z. phys. Chem.*, B, Dtsch., 13, 317.
— (1932). — *Z. phys. Chem.*, B, Dtsch., 19, 64.
— (1934). — *Z. phys. Chem.*, B, Dtsch., 26, 246.
— (1934). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 89, 487.
- VOLMER, M. (1939). — *Kinetik der Phasenbildung*, Dresden et Leipzig.

LA STANNITE JAUNE DU GISEMENT DE VAULRY (HAUTE-VIENNE)

PAR CL. LÉVY,

Laboratoire de Minéralogie du Muséum, Paris.

Sommaire. — Les propriétés de la stannite jaune sont comparées à celles des autres stannites de Vulry, en particulier par des mesures de pouvoir réflecteur. Des essais de synthèse, qui ont abouti notamment au remplacement de la chalcopryrite par la stannite, permettent de penser qu'il s'agit d'une stannite spéciale intermédiaire entre la stannite normale et la chalcopryrite, de composition probable $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{SnS}_6$.

Introduction.

Le gisement d'étain et de tungstène de Vulry est connu par la minéralisation complexe de ses zones cuprifères, déjà étudiées par M. Orcl (1937 et 1943). Il est caractérisé en particulier par la présence d'une variété de stannite, la « stannite jaune » (associée à une variété de bornite, rare elle aussi, la « bornite orange ») dont la présence exceptionnelle devrait indiquer pour le gîte des conditions de formation particulières. La composition quantitative de ce minéral n'étant pas connue, j'ai repris l'étude microscopique du gisement de Vulry, dans l'espoir de l'y trouver en masses suffisamment importantes pour en faire l'analyse quantitative. Cette étude entreprise en particulier sur des sections nouvelles aimablement communiquées par M. Burnol, ingénieur géologue, qui en avait commencé l'examen pour le B.R.G.G.M. ne m'a pas permis d'atteindre ce but. Mais avec ce nouveau matériel, j'ai essayé par une étude optique plus détaillée complétée par des essais de synthèse, de préciser la composition de ce minéral et de formuler quelques hypothèses sur sa formation.

Avant d'aborder le problème de la stannite jaune et des autres stannites de Vulry, je rappellerai brièvement la com-

position minéralogique du minéral, dans l'ordre de succession probable.

Cassitérite, löllingite, mispickel, wolfram.

Blende, stannite normale et stannite jaune, bornite orange, panabase, chalcopyrite.

Pour ce qui est de la bornite normale, sa place est encore à préciser — une seule section la montrant antérieure à la stannite jaune.

Il faut signaler en outre, la molybdénite, la chalcocite, la covellite, un minéral du groupe de l'énargite, enfin la bismuthinite et le bismuth natif. Ces deux derniers minéraux, déjà reconnus par M. Burnol, sont inclus dans la chalcopyrite.

M. Orcel a décrit la stannite jaune : minéral brun jaunâtre, nettement polychroïque et fortement anisotrope. En lumière polarisée, on voit des agrégats grenus dont les individus passent dans les positions extrêmes du gris violacé au jaune orangé. Il a décrit également la stannite normale de Vaulry (stannite I) grise à peine teintée en lumière naturelle, et très faiblement anisotrope, ses teintes de polarisation allant d'un gris clair à un gris un peu plus foncé. Les deux stannites ont donc des propriétés optiques extrêmement différentes, mais j'ai pu observer sur les nouvelles sections des termes de passage entre ces deux variétés, dont l'anisotropie croît régulièrement, allant de celle de la stannite normale à celle de la stannite jaune.

En outre, j'ai même reconnu, ainsi que MM. Vincienne et Péliissonnier (1954) l'ont fait dans le gîte de Montboucher, une variété de stannite normale (stannite II) tout à fait analogue à celle de Cornouailles, avec des teintes de polarisation brunâtre et violacée caractéristiques. Ces différentes observations confirment (Ramdohr 1944) qu'il existe de nombreuses variétés de stannites, qui ne correspondent pas à la formule $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$.

Pouvoirs réflecteurs.

Afin d'avoir des données plus précises sur les propriétés optiques des différentes stannites de Vaulry, j'ai mesuré les

pouvoirs réflecteurs des trois plus caractéristiques d'entre elles dans les différentes longueurs d'onde. J'ai obtenu ainsi les courbes suivantes dont les formes diffèrent nettement.

Il y a été ajouté comme référence la courbe de la stannite de Cornouailles.

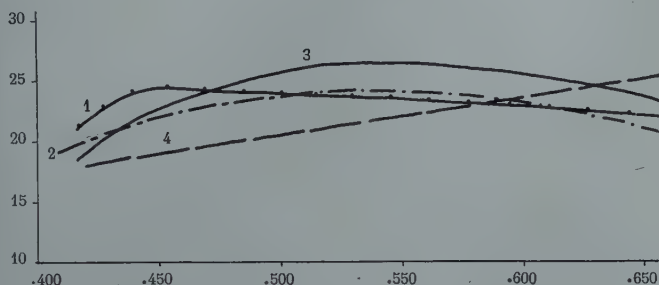


FIG. 1. — Pouvoirs réflecteurs des stannites de Vulry, en fonction de la longueur d'onde. 1 : Stannite I; 2 : Stannite II; 3 : Stannite de Cornouailles; 4 : Stannite jaune.

Dans le cas de la stannite II et de celle de Cornouailles, le pouvoir réflecteur croît très régulièrement à partir des courtes longueurs d'onde pour atteindre son maximum dans le jaune vert et décroît ensuite régulièrement.

Le pouvoir réflecteur de la « stannite I » croît brusquement dans les petites longueurs d'onde, atteint son maximum vers 4500 Å, et décroît ensuite vers les courtes longueur d'onde.

La stannite jaune présente une courbe caractéristique et très différente. Son pouvoir réflecteur croît linéairement avec la longueur d'onde, pour atteindre son maximum dans le rouge, ainsi qu'on pouvait le prévoir. Ces courbes confirment bien le passage progressif d'une variété de stannite à une autre.

Diagrammes Debye-Scherrer.

M. Orcel avait déjà montré par un diagramme de poudres que la stannite normale et la stannite jaune d'aspect si différent faisaient bien partie de la même espèce. A sa demande, j'ai refait sur la stannite jaune, un diagramme de poudres qui

a confirmé les résultats précédents. Ces diagrammes de première identification sont résumés dans le tableau I (col. 2 et 3) en comparaison avec les valeurs de Waldo (col. 1). Nous nous proposons de les compléter par des mesures plus fines.

TABLEAU I

Diagrammes Debye-Scherrer.

Intervalles réticulaires en kX ; $Cu K\alpha = 1.537 kX$.

<i>hkl</i>	(1)	(2)	(3)	(I)	(4)	(I)
112	3,11	3,11	3,135	F	3,10	F
200	2,70	2,69	2,71	f	2,69	ff
220	1,91	1,91	1,918	F	1,90	M
312	1,63	1,625	1,635	M	1,62	M
224	1,56	1,57		ff		
400	1,35	1,345	1,35	ff		
332	1,23	1,23	1,23	ff	1,22	ff
424	1,10	1,09	1,09	ff	1,1	ff

(1) stannite : valeurs de Waldo

(3) stannite jaune : valeurs mesurées

(2) stannite normale : valeurs mesurées

(4) stannite de synthèse : valeurs mesurées.

La grande différence entre les propriétés optiques et la similitude de structure de ces deux variétés de stannite surprend d'abord, mais elle n'est pas exceptionnelle. Rappelons que la reniérite et la germanite, l'une de forte anisotropie, l'autre d'isotropie absolue, ont des structures apparemment si voisines qu'on pourrait les confondre en un seul minéral dont la composition quantitative présenterait une légère variation.

Composition chimique. — Hypothèses.

Ne pouvant, faute de matériel, faire l'analyse chimique de la stannite jaune, j'ai formulé quelques hypothèses sur sa composition, en tenant compte de sa paragenèse.

Comme on le sait, la stannite jaune est accompagnée à Vaulry par un minéral également rare, la bornite orange. Ce minéral se présente en plages orangées dans la stannite jaune, ou à la limite des grains de celle-ci, montrant en lumière polarisée une anisotropie extrêmement forte, du jaune vif au bleu très pur. L'association intime de ces deux minéraux exceptionnels indique une relation génétique. Or, Vaès (1948), ayant découvert la « reniérîte, un sulfure germanifère, anciennement appelé bornite orange », j'ai pensé que la stannite jaune pouvait devoir son aspect particulier à une substitution de l'étain par du germanium dans son réseau. Ramdohr avait fait également cette hypothèse pour une variété de stannite provenant de Tsumeb où, on le sait, on a trouvé de la germanite en grandes masses. Il s'appuyait en particulier sur le fait que dans la série argyrodite-canfieldite



Ge remplace Sn.

J'ai donc essayé par la méthode spectrochimique, vu l'exiguïté des cristaux de stannite jaune, de voir si celle-ci contenait du germanium. Mais M. Dureuil, qui a bien voulu se charger de cette analyse, n'a pu déceler dans le spectre aucune trace de germanium; même les raies ultimes en sont absentes.

La stannite jaune de Vaulry n'étant pas germanifère, on pouvait se demander si la « bornite orange » qui lui est intimement associée, contient cependant cet élément. C'est pourquoi j'ai comparé la bornite orange décrite par Vaès à celle du gisement de Vaulry et j'ai constaté avec surprise qu'elles ne présentaient pas les mêmes propriétés optiques : la reniérîte passe en lumière polarisée du gris rose au gris violet, alors que la bornite orange de Vaulry dans les mêmes conditions présente une teinte allant, comme on l'a vu précédemment, du jaune très vif au bleu franc.

Le comportement de ces deux minéraux fait penser qu'ils sont différents; un diagramme de poudres serait nécessaire pour la détermination. Malheureusement les plages de bornite orange de Vaulry sont si exiguës qu'il est impossible d'en

faire un prélèvement, même pour un diagramme de poudres.

Le fait que ces deux minéraux différents puissent porter le même nom s'explique, car différents auteurs (Legraye (1943), Thoreau (1928), etc...) avaient cru retrouver dans les minéraux qu'ils étudiaient la « bornite orange » créée par Murdoch (1913 et 1916). Ce dernier signalait dans ses tables « un groupe de minéraux inconnus comprenant des couleurs allant du jaune orangé au brun jaune éclatant, se présentant en petits grains dans les minerais de bornite ». Mais n'ayant à sa disposition ni rayons X, ni lumière polarisée il n'avait pu en préciser les propriétés.

En conclusion, ni la stannite jaune, ni probablement la bornite orange de Vaulry n'en sont germanifères.

La présence de löllingite abondante dans le minerai de Vaulry pouvait conduire à une seconde hypothèse pour expliquer les propriétés particulières de la stannite jaune. En effet, la löllingite et le mispickel étant très fréquemment corrodés et remplacés dans le minerai de Vaulry, il pouvait y avoir de l'arsenic remis en solution au moment de la formation des sulfures, ce qui expliquerait un remplacement partiel du soufre par l'arsenic dans la stannite jaune. Celle-ci pourrait correspondre à la « bronze énargite » signalée par Murdoch et dont la composition probable serait



A noter aussi, si on faisait la même hypothèse — remplacement partiel du soufre par l'arsenic — pour la bornite orange de Vaulry qu'une bornite orange identique trouvée par MM. Orcel et Plaza (1928) dans un minerai du Pérou se trouve associée à l'énargite au sein de la bornite normale.

Une troisième hypothèse, étayée plus solidement, serait celle d'une teneur plus forte en fer et en cuivre et moins forte en étain, amenant ainsi un terme intermédiaire entre la stannite et la chalcopyrite.

Signalons d'ailleurs que même pour la stannite normale, les teneurs en cuivre et fer peuvent varier considérablement. Différentes stannites boliviennes, dont l'analyse est publiée

par Doelter (1926), montrent que la teneur en fer peut varier de 10 à 23 pour cent, la teneur en cuivre passant de 23 à 31 pour cent.

Essais de synthèse.

On pouvait essayer de confirmer par des synthèses cette hypothèse d'un terme intermédiaire. Quoiqu'on admette généralement que le sens de remplacement de ces deux minéraux aille de la stannite à la chalcoppyrite, j'ai préféré essayer l'inverse parce que cela pouvait être précisément l'explication de la genèse de la stannite jaune.

Une section polie de chalcoppyrite (de Creighton), placée dans un tube scellé contenant du chlorure stannique a été chauffée pendant 9 heures à une température comprise entre 250 et 300°. Après nouveau polissage on pouvait observer nettement au microscope un minéral gris en lumière naturelle, légèrement anisotrope (de gris brun à gris bleuté) et pouvant être de la stannite normale. La couche, pourtant très fine, était suffisamment épaisse pour permettre un prélèvement destiné à un diagramme de poudres et celui-ci a confirmé le diagnostic ainsi qu'on peut le voir sur le tableau I (col. 4).

Un peu de chalcoppyrite a été entraînée par la stannite, ce qui fait qu'on a retrouvé, quoique très affaiblies, ses raies 112-220-312 sur le cliché.

A la limite de cette stannite et de la chalcoppyrite, on observait des plages d'un minéral rose lumineux, dont l'anisotropie faisait penser à la stannite jaune.

Une autre expérience, menée dans les mêmes conditions, mais seulement pendant un peu plus d'une heure, a montré sur la chalcoppyrite, après polissage, une couche d'un rose lumineux très polychroïque (rose à rose orangé), dont l'anisotropie allant du jaune orangé au bleu, ressemblait beaucoup à celle de la stannite jaune. Une structure apparaissait nettement, constituée par des individus parallèles plus ou moins larges, maclés polysynthétiquement. Malheureusement cette couche était beaucoup trop fine pour permettre même un prélèvement pour un diagramme de poudres.

Une autre expérience fut faite à partir de la bornite, vu l'extrême richesse de ce minéral dans le minerai de Vulry.

Une section polie d'érucescrite d'Androta (Madagascar) chauffée dans les mêmes conditions que précédemment pendant un peu plus de deux heures a montré la formation d'une couche grise analogue à celle observée dans les essais précédents. Les rayons X confirmèrent qu'il s'agissait également de stannite.

Il est intéressant de signaler que malgré les différences de structure de la bornite et de la stannite, la couche du minéral était beaucoup plus épaisse qu'avec la chalcopirite, bien que l'expérience ait duré 4 fois moins longtemps. Ceci montre que la stannite peut remplacer plus aisément la bornite que la chalcopirite. Par contre, aucun minéral ressemblant à la stannite jaune n'est apparu.

Conclusions.

C'est à partir de la chalcopirite et au contact de celle-ci et de la stannite que s'est formé par voie de synthèse un minéral semblable à la stannite jaune. Ce résultat est à rapprocher d'une observation de Ramdohr qui, décrivant un minéral « brun rosé, nettement pléochroïque et très anisotrope », précise qu'il apparaît comme un liséré entre la stannite et la chalcopirite.

L'analogie du minéral observé par Ramdohr, du produit de synthèse formé au contact de la chalcopirite et de la stannite jaune de Vulry conduit à penser qu'il s'agit dans tous les cas d'une stannite de composition intermédiaire entre la stannite normale et la chalcopirite.

Ramdohr ayant observé la transformation de ce minéral en un mélange d'environ deux molécules de stannite pour une de chalcopirite, on peut en déduire pour la stannite jaune la composition approximative suivante :



Une question reste posée ; c'est celle des conditions de for-

mation particulières au gisement de Vaulry qui ont permis la conservation de ce minéral en grandes masses, alors qu'il peut se décomposer facilement.

Est-ce un refroidissement rapide dû à la proximité de la surface?

De nouvelles expériences de synthèse permettront peut-être de répondre à cette question et de préciser également la composition de la stannite jaune.

BIBLIOGRAPHIE

- DOELTER, C. (1926). — *Handbuch der Mineralchemie*, Dresde, Leipzig.
- GRATON et MURDOCH (1913). — *Bull. amer. Inst. Mining. Engineers*, 77, 761.
- LÉGRAYE (1933). — *Bull. Acad. r. Belg.*, Sér. 5, 19, 262.
- LÉVY, C. et PROUVOST, J. (1956). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, à paraître.
- MURDOCH (1916). — *Microscopical determination of the opaque minerals*, New York.
- ORCEL, J. (1937). — *C.R. Congr. Soc. Sav.*, 135.
- ORCEL, J. (1943). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 66, 435.
- ORCEL, J. et RIVERA-PLAZA, G. (1928). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 51, 230.
- RAMDOHR, P. (1944). — *Zum Zinnkiesproblem. Akad. Wissensch.*, Berlin.
- SCHNEIDERHÖHN et RAMDOHR (1930). — *Lehrbuch der Erzmikroskopie*, Berlin.
- THOREAU (1928). — *Mém. Inst. Géol. Univ. Louvain*, IV, fasc. 3, 273.
- VAËS (1948). — *Ann. Soc. Géol. Belg.*, 72, B. 19.
- YINCENNE, H. et PÉLISSONNIER, H. (1954). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 77, 1337.
- VALDO (1935). — *Amer. Mineral.*, 20, 389.

DÉTERMINATION DE SIGNES RELATIFS PAR LA MÉTHODE STATISTIQUE

PAR E.-F. BERTAUT,

Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,
Institut Fourier, Grenoble.

Sommaire. — On montre que sans connaissance initiale de signes on peut déterminer non seulement les signes des facteurs de structure de réflexions invariantes, mais aussi les signes relatifs d'autres facteurs de structure. Pour cela on a introduit la notion de la probabilité $P[(h, h'')]$ pour que les facteurs de structure des réflexions (h') et (h'') aient le même signe. Des calculs complets sont donnés à titre d'application dans le cas du groupe D_{2h}^{16} — Pbnm, un des groupes le plus fréquemment rencontrés dans les oxydes.

INTRODUCTION.

Certaines sommes statistiques et leur efficacité dans la détermination des signes des facteurs de structure ont été étudiées récemment (cf. Cochran et Woolfson, 1955); nous ajoutons une somme peu étudiée jusqu'ici qui nous a considérablement facilité la résolution d'une structure à 14 paramètres celle de R_2O_3 , CaO ($R = V, Cr, Fe$) (cf. Bertaut, Blum et Magnanò, 1955 et 1956).

Dans la première partie nous énonçons les principes. Dans la deuxième partie nous faisons les calculs complets dans un cas concret, celui du groupe $P-bnm$ (D_{2h}^{16}).

PREMIÈRE PARTIE

SOMMES STATISTIQUES ET PROBABILITÉS DE SIGNES

Classes. — On sait que l'on peut diviser les réflexions en classes. Cette distinction a son importance et vient du comportement des signes des facteurs de structure dans un chan-

gement d'origine. Pour fixer les idées, dans le cas d'une maille plane, centro-symétrique et primitive, les origines possibles sont les sommets, les milieux des arêtes et le centre de la maille. Les réflexions (hk) se divisent en 4 classes (p, p), (p, i) (i, p) et (i, i) ou p et i signifient « indice pair » et « impair » respectivement. Les facteurs de structure (p, p) ne changent pas dans un changement d'origine, leurs signes sont invariants et ne dépendent que de la structure. Il n'en est pas de même pour les réflexions appartenant à d'autres classes.

L'auteur (Bertaut, 1955) a indiqué un moyen très simple pour trouver toutes les réflexions invariantes ⁽¹⁾ dans le cas général. Il consiste à linéariser le carré en module de la partie trigonométrique du facteur de structure sous la forme :

$$| \xi(hkl) |^2 = \sum_s a_s \xi(H_s, K_s, L_s) \quad (\text{I-1})$$

Puisque de toute évidence le premier membre de (1) ne dépend pas du choix de l'origine, les réflexions (H_s, K_s, L_s) qui apparaissent au deuxième membre appartiennent à des réflexions invariantes. Cela est encore vrai dans les groupes non centro-symétriques (Bertaut, 1956).

Tout autre triplet d'indices n'est pas invariant. Par définition (h, k, l) et (h', k', l') appartiennent à la même classe si $(H, K, L) = (h \pm h', k \pm k', l \pm l')$ est invariant. (Exemple : dans la maille plane citée (1, 2) et (5, 6) appartiennent à la même classe (i, p), car leur somme ou différence est (p, p)).

En particulier, lorsque les réflexions (hkl) et ($h'k'l'$) appartiennent à la même classe, le produit de leurs facteurs de structure est linéarisé sous la forme :

$$\xi(hkl) \xi(h'k'l') = \sum_s a_s \xi(H_s, K_s, L_s) \quad (\text{I-2})$$

où les réflexions (H_s, K_s, L_s) sont nécessairement invariantes.

Statistiques. — La probabilité composée $P(A_1, \dots, A_m)$ pour que m facteurs de structure E_1, \dots, E_m prennent des valeurs

(1) C'est un abus de langage; il s'agit de réflexions dont les facteurs de structure sont invariants dans un changement d'origine. Sur la technique de linéarisation voir deuxième partie et Bertaut et Dulac (1955).

respectivement comprises entre A_k et $A_k + dA_k$ ($k = 1 \dots, m$) est donnée par la formule suivante (Bertaut, 1955) valable dans tous les groupes centro-symétriques.

$$P(A_1, \dots, A_m) = (\sqrt{2\pi})^{-m} (1 + 1/2 \sum (A_k^2 - 1) \overline{A_1(E_k^2 - 1) E_1} + \sum A_k A_l A_m \overline{E_k E_l E_m} + 1/2 \sum (A_k^2 - 1) A_l A_m \overline{(E_k^2 - 1) E_l E_m} + \dots) \quad (I-3)$$

On en déduit que la probabilité P^+ pour qu'un facteur de structure, soit A_1 soit positif, est donnée par⁽¹⁾

$$P^+ = 1/2 [1 + 1/2 \sum (A_k^2 - 1) |A_1| \overline{(E_k^2 - 1) E_1} + \sum |A_1| A_k A_m \overline{E_l E_k E_m} + 1/2 \sum (A_k^2 - 1) |A_1| A_m \overline{(E_k^2 - 1) E_l E_m} + \dots] \quad (I-4)$$

Ici $E(h)$ est la forme analytique et $A(h)$ la valeur observée du facteur de structure normalisée⁽²⁾. $E(h)$ est défini par :

$$E(h) = F(h) / \sqrt{F(h)^2} \quad (I-5)$$

de sorte que :

$$\overline{E(h)^2} = 1 \quad (I-6)$$

On peut écrire :

$$E(h) = \sum_{j=1}^t \varphi_j \xi_j(h) \quad (I-7)$$

où φ_j est un facteur atomique « modifié »⁽³⁾, tel que

$$\varphi_j = f_j(h) / \sqrt{F^2(h)} \quad (I-8)$$

Dans les sommes qui apparaissent dans (4), la première sert à la détermination des signes des réflexions invariantes. En effet, la linéarisation de $E^2(h) - 1$ fait apparaître des réflexions invariantes (en vertu de (1)).

Pour que la moyenne de $(E^2(h) - 1) E(H)$ diffère de zéro il faut que (H) soit une réflexion invariante.

(1) Sur la convergence du développement cf. annexe, deuxième partie.

(2) Pour la technique de la normalisation, voir Bertaut, Blum et Magnano (1956).

(3) En première approximation φ_j ne dépend pas de h (cf. Bertaut, Blum et Magnano (1956)). t est le nombre de positions indépendantes.

La deuxième somme écrite dans (3) ne sert que lorsque quelques signes sont connus.

Au début de l'analyse de la structure, lorsqu'aucun signe n'est connu, il semble donc qu'on puisse seulement déterminer les signes des réflexions invariantes. Le problème que nous nous sommes posé est alors le suivant. Comment peut-on déterminer les phases des réflexions appartenant à d'autres classes, sans connaissance préalable de signes ?

Probabilité pour que deux facteurs de structure aient le même signe. — On montre aisément à l'aide de (3) que la probabilité $P(h', h'')$ pour que deux facteurs de structure $A(h')$ et $A(h'')$ aient le même signe lorsqu'aucun signe n'est connu, est donnée par :

$$P(h', h'') = 1/2 + 1/2 [1/2 \sum (\overline{E^2(h) - 1}) E(h') \overline{E(h'')} (A^2(h) - 1) \times \dots] \quad (I-9)$$

en d'autres termes, lorsque la somme dans (9) est positive $A(h')$ et $A(h'')$ ont probablement le même signe et lorsqu'elle est négative, ils ont le signe contraire. La moyenne

$$\sigma = (\overline{E^2(h) - 1}) E(h') \overline{E(h'')} \quad (I-10)$$

ne diffère de zéro que lorsque (h') et (h'') appartiennent à la même classe. En effet, la linéarisation de $E^2(h) - 1$ donne lieu à des réflexions (H) invariantes ; pour que la moyenne σ diffère du zéro il faut donc que le produit $E(h') E(h'')$ donne également lieu à des réflexions invariantes (H) , donc que (h') et (h'') appartiennent à la même classe, en vertu d'une remarque faite plus haut.

Pour éviter que la probabilité (9) dépasse l'unité⁽¹⁾ nous aurons recours à l'artifice suivant (cf. Cochran et Woolfson 1955)). Il consiste à considérer le terme entre crochets comme le premier terme du développement d'une fonction tendant rapidement vers l'unité comme par exemple $\tanh x$.

(1) Cf. annexe, deuxième partie.

On écrira donc ⁽¹⁾ :

$$P(h', h'') = 1/2 + 1/2 \operatorname{th} x \quad (\text{I-11})$$

où x désigne le terme entre crochets dans (9).

En principe, on peut choisir (au maximum) trois signes arbitraires dans trois classes différentes (Hauptmann et Karle 1954, Bertaut, 1955; Hauptmann et Karle, 1956). On peut ensuite chercher dans chaque classe les facteurs de structure qui ont le même signe ou le signe contraire de la réflexion de référence. C'est ce qui a déjà été proposé par Karle et Hauptmann (1954). En fait la méthode que nous préconisons est beaucoup plus souple.

Au lieu de considérer une réflexion de référence dans une classe, on peut considérer, dans une même classe, plusieurs réflexions (les plus fortes de préférence), noter leurs signes par des paramètres $\alpha, \beta, \gamma \dots$ et déterminer ensuite grâce à (9) les facteurs de structure (de la même classe) qui ont le même signe (ou le signe contraire) que $\alpha, \beta, \gamma \dots$. On peut ensuite éliminer les paramètres $\alpha, \beta, \gamma \dots$ et déterminer leurs signes relatifs par application répétée de (9).

Il sera utile d'illustrer par un exemple comment la division de raies en deux catégories par exemple, repérées par les paramètres α et β prend naissance. Supposons qu'un atome lourd se trouve proche d'une position « rationnelle » simple y_0 (par exemple $y_0 = \frac{1}{8}$) telle que

$$y = y_0 + \varepsilon \quad \left(\varepsilon \ll \frac{1}{8} \right).$$

Il y aura alors des raies fortes à indice k peu élevé, dues à y_0 . Nous les appellerons « raies α ». Mais il y aura aussi des raies fortes à indices élevés, « raies β », dues à ε . La relation (9) et aussi la méthode des inégalités permettront en général de trouver dans la catégorie α un certain nombre de facteurs de structure qui ont le signe $\pm \alpha$ et de même dans la catégorie β ceux qui ont le signe $\pm \beta$.

(1) Pour une justification, cf. annexé.

Le problème qui se pose ensuite est de savoir si $\alpha = \beta$ ou si $\alpha = -\beta$. Alors que la méthode des inégalités est impuissante à résoudre ce problème, la méthode statistique par contre lui offre une solution élégante. En effet la probabilité pour que deux facteurs de structure $A(h')$ et $A(h'')$ aient le même signe est donnée par (I-11) où :

$$x = \frac{1}{2} \sum \sigma [A^2(h) - 1] |A(h') A(h'')| \quad (\text{I-12})$$

De même pour évaluer la probabilité pour que $\alpha = \beta$ nous considérons la somme :

$$x = \frac{1}{2} \sum \sigma [A^2(h) - 1] A(h'_\alpha) A(h''_\beta) = K\alpha\beta \quad (\text{I-13})$$

dans laquelle $A(h'_\alpha)$ et $A(h''_\beta)$ sont les valeurs respectives de facteurs de structure de la catégorie α et β dont les signes sont repérés par les paramètres α et β , la sommation portant sur l'ensemble ou tout au moins sur un grand nombre de facteurs de structure des catégories α et β . On obtient ainsi pour $P(\alpha = \beta)$ une expression de la forme :

$$P(\alpha = \beta) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{th}(K\alpha\beta) \quad (\text{I-14})$$

Lorsque la valeur de K est suffisamment forte on pourra donc décider si $\alpha = \beta$. (Exemple : $K = 3$, alors $P(\alpha = \beta) = 1$.)

Remarque 1. — On peut définir une forme analogue à (I-11) pour la probabilité P^+ pour que A_1 ait un signe positif par :

$$P^+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{th } x \quad (\text{I-15})$$

avec :

$$x = |A_1| \sum (A_k^2 - 1) \overline{E_1 (E_k^2 - 1)} \quad (\text{I-16})$$

lorsque A_1 est le facteur de structure d'une réflexion invariante et avec :

$$x = |A_1| \sum A_k A_m \overline{E_1 E_k E_m} \quad (\text{I-17})$$

lorsque les signes des A_k et A_m sont connus. Cette dernière relation est équivalente à la relation de Cochran-Sayre-Zachariasen (cf. Cochran et Woolfson, 1955).

Remarque 2. — La probabilité pour que deux réflexions $A(h')$ et $A(h'')$ aient le même signe *lorsque d'autres signes sont connus* différera en général de l'expression (I-9) par des termes supplémentaires. Supposons par exemple que le signe de $A(h)$ soit connu et que l'on ait la relation vectorielle :

$$h + h' + h'' = 0 \quad (\text{I-18})$$

On a alors :

$$P[(h')(h'')] = \frac{1}{2} \left[1 + \sum_h A(h) |A(h') A(h'')| \overline{E(h) E(h') E(h'')} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} |A(h') A(h'')| \sum_k A(k) (\overline{E(k)^2 - 1}) E(h') E(h'') + \dots \right] \quad (\text{I-19})$$

Nous avons écrit \sum_h pour tenir compte du cas où plusieurs signes (h) sont connus, vérifiant des relations de la forme (I-18). (En effet à une réflexion (h') correspond un ensemble de vecteurs, le vecteur h' et ceux qui lui sont équivalents par les relations de symétrie du groupe (cf. II-4). Il en est de même de (h'') de sorte qu'il y a toujours plusieurs relations de la forme (I-18) pour un couple donné de réflexions (h') et (h'') . En d'autres mots, la linéarisation de $\xi(h') \xi(h'')$ donne toujours lieu à plusieurs termes.)

Dans ce cas, x est la somme des expressions (I-12) et de la suivante :

$$\sum_h A(h) |A(h') A(h'')| \overline{E(h) E(h') E(h'')}.$$

DEUXIÈME PARTIE

 ÉVALUATION DE SOMMES STATISTIQUES
 DANS LE GROUPE P — $\text{bnm} (\text{D}_{2h}^{46})$

Positions équivalentes. — Les coordonnées en position générale sont :

$$8d \quad \pm \left(xyz; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z} \right) \quad (\text{II-1})$$

Relations de symétrie. — La partie trigonométrique du facteur de structure est :

$$\xi(hkl) = \exp 2\pi i (hx + ky + lz) + \exp 2\pi i (-hx + ky - lz) \\ \exp \pi i (h + k + l) + \dots \quad (\text{II-2})$$

Si l'on substitue à xyz partout le point homologue $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ cela revient à changer $\exp 2\pi i (hx + ky + lz)$ en $\exp 2\pi i (\bar{h}x + ky + \bar{l}z)$. $\exp \pi i (h + k + l)$, c'est-à-dire à permuter les termes dans (II-2). On en déduit aisément que :

$$\xi(hkl) = \xi(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \exp \pi i (h + k + l) \quad (\text{II-3})$$

d'où une règle très simple pour établir des relations de symétrie. On remplace dans les coordonnées de positions générales, x, y, z , par h, k, l . Les triplets successifs h, k, l , fournissent les arguments, les éléments translatifs $\left(\frac{1}{2}\right)$ donnent lieu aux facteurs de phase dans les relations de symétrie. On a :

$$\begin{aligned} \xi(h, k, l) &= \xi(\bar{h}, k, \bar{l}) (-1)^{h+k+l} = \xi(\bar{h}, \bar{k}, l) (-1)^1 = \\ \xi(h, \bar{k}, \bar{l}) (-1)^{h+k} &= \xi(\bar{h}, \bar{k}, \bar{l}) = \xi(h, \bar{k}, l) (-1)^{h+k+l} = \\ \xi(h, k, \bar{l}) (-1)^1 &= \xi(\bar{h}, k, l) (-1)^{h+k} \end{aligned} \quad (\text{II-4})$$

Positions particulières. — Nous envisageons le cas où tous

les atomes sont situés dans les plans de symétrie m , c'est-à-dire dans les positions particulières :

$$4\ c) \quad x, y, z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z:$$

$$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z} \text{ avec } z = \frac{1}{4} \quad (\text{II-5})$$

On a :

$$\xi(hkl) = \exp 2\pi i(hx + ky + lz) + \exp 2\pi i(\bar{h}x + ky + lz) (-1)^{h+k} \quad (\text{II-6})$$

+ quantité conjuguée.

On vérifie aisément que :

$$\xi(h, k, 2l) = \xi(h, k, 0) (-1)^l \quad (\text{II-7})$$

Relations de linéarisation. — Le produit $\xi(hkl) \xi(h'k'l')$ donne lieu à des termes tels que :

$$\exp 2\pi i(hx + ky + lz) \exp 2\pi i(h'x + k'y + l'z) = \exp 2\pi i[(h+h')x + (k+k')y + (l+l')z]$$

et

$$\exp 2\pi i(hx + ky + lz) \exp 2\pi i(\bar{h}'x + k'y + l'z) (-1)^{h'+k'} = \exp 2\pi i[(h-h')x + (k+k')y + (l+l')z] (-1)^{h'+k'}$$

qui appartiennent à $\xi(h+h', k+k', l+l')$ et $\xi(h-h', k+k', l+l')$.

On en déduit une règle simple, analogue à la précédente sur les relations de symétrie, pour obtenir les arguments des (HKL), provenant de la linéarisation de $\xi(hkl) \xi(h'k'l')$, et les facteurs de phase qui les accompagnent.

On remplace les coordonnées xyz du tableau (II-5) par les indices primés h', k', l' , et l'on ajoute à chaque triplet d'indices ainsi obtenu le triplet (hkl) . Cela fournit les arguments (HKL).

Les facteurs de phase proviennent des éléments translatifs. On obtient ainsi :

$$\xi(hkl) \xi(h'k'l') = \xi(h+h', k+k', l+l') + \xi(h-h', k-k', l-l') + [\xi(h-h', k+k', l+l') + \xi(h+h', k-k', l-l')] (-1)^{h'+k'} \quad (\text{II-8})$$

Réflexions invariantes. — Posons :

$$h' = -h \quad k' = -k \quad l' = -l$$

La relation (II-8) devient :

$$\xi^2(hkl) = \xi(000) + \xi(2h, 2k, 2l) + [\xi(2h, 0, 0) + \xi(0, 2k, 2l)] (-1)^{h+k}$$

On en déduit en vertu de (II-7) que :

$$\xi^2(hkl) = \xi(000) + \xi(2h, 2k, 0) (-1) + \xi(2h, 0, 0) (-1)^{h+k} + \xi(0, 2k, 0) (-1)^{h+k+1} \quad \text{--- (II-9)}$$

Poids statistique. — La valeur moyenne de $\xi^2(hkl)$ est $\xi(000)$, c'est-à-dire le nombre n de points équivalents ($n = 4$) pour une réflexion générale. Le coefficient de $\xi(000)$ dans la relation (II-9) est appelé le poids statistique. Il est égal à 1 pour une réflexion générale. On vérifie aisément que le poids statistique est 2 pour les réflexions $(0, k, l)$ et $(h, 0, l)$ et 4 pour les réflexions $(00l)$.

Tables de linéarisation. — Les relations de symétrie et de linéarisation des produits, carrés et puissances des facteurs de structure ont été récemment tabulées⁽¹⁾ (Bertaut et Dulac, 1955 ; cf. 1956). Une introduction de 20 pages explique leur usage en vue de leur emploi dans les méthodes statistiques.

Nous utiliserons surtout la relation suivante :

$$\begin{aligned} [\xi(hkl)^2 - \xi(000)] \xi(h'k'l') = \\ 2(-1)^{h+k} [\xi(2h+h', k', l') + \xi(2h-h', k', l') (-1)^{h'+k'}] + \\ 2(-1)^{h+k+1} [\xi(h', 2k+k', l') + \xi(h', 2k-k', l') (-1)^{h'+k'+l'}] + \\ + (-1)^l [\xi(2h+h', 2k+k', l') + \xi(2h-h', 2k+k', l') (-1)^{h'+k'+l'} + \\ \xi(2h-h', 2k-k', l') (-1)^{l'} + \xi(2h+h', 2k-k', l') (-1)^{h'+k'+l'}] \end{aligned} \quad \text{(II-10)}$$

Elle est obtenue par application de (II-8) et de (II-9), compte tenu des relations de symétrie (II-4).

(1) Les tables sont éditées par le Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble, 75 pages. 480 fr. plus frais d'envoi.

Nous sommes maintenant en mesure de calculer la moyenne de (I-10). Comme seuls les atomes d'une même espèce contribuent à la moyenne, σ se réduit à :

$$\sigma = \sum_{j=1}^t \varphi_j^4 \overline{[\xi_j^2(hkl) - \xi(000)] \xi_j(h'k'l') \xi_j(h''k''l'')} \quad (\text{II-11})$$

la sommation étant étendue aux t positions atomiques.

Or nous avons déjà linéarisé $[\xi_j^2(hkl) - \xi(000)] \xi_j(h'k'l')$ (II-10)

La moyenne du produit de cette expression avec $\xi(h''k''l'')$ ne différera de zéro que si les triplets d'indices qui figurent dans (II-10) sont égaux à $(h''k''l'')$.

Expliquons la procédure par un exemple, tout en rappelant que $(h'k'l')$ est une réflexion de référence et que l'on veut comparer le signe du facteur de structure $A(h'k'l')$ à celui de la réflexion $(h''k''l'')$ de la même classe.

Considérons le premier terme dans (II-10) qui contient le triplet $(2h + h', k', l')$ et posons :

$$(2h + h', k', l') = (h'', k'', l'').$$

On en déduit les conditions :

$$h = \frac{h'' - h'}{2}; \quad k'' = k'; \quad l'' = l'. \quad (\text{II-12})$$

Les facteurs de structure que l'on peut comparer ont donc même indice k et l et ne diffèrent que par l'indice h . Dans cette même condition (II-12), (II-11) se réduit à :

$$\sigma = \sum_{j=1}^t \varphi_j^4 n_j 2(-1)^{h+k} = 2 z_4 (-1)^{h+k} \quad (\text{II-13})$$

où l'on a abrégé :

$$z_4 = \sum_{j=1}^t n_j \varphi_j^4 \quad (\text{II-14})$$

$$\text{ici } n_j = 4.$$

Pour le calcul de $P^+(I-9)$ on devra former la somme :

$$x_1 = z_4 \sum (A^2(hkl) - 1) |A(h'k'l') A(h''k''l'')| (-1)^{h+k} \quad (\text{II-15})$$

avec la condition (II-12). Comme dans le premier terme de (II-10) que nous venons de discuter les indices k et l ne figurent pas dans l'argument, on doit sommer dans (II-15) sur les indices k et l . La sommation sur l se réduit à 2 termes $l = 0$ et $l = 1$ (en vertu de (II-7)). On a donc intérêt à former les sommes :

$$\alpha(h) = (-1)^h \sum_k (-1)^k [a(h, k, 0) + a(h, k, 1)] \quad (\text{II-16})$$

où l'on a abrégé :

$$a(hkl) = A^2(hkl) - 1. \quad (\text{II-17})$$

Cela permet d'écrire (II-15) sous la forme :

$$x_1 = z_4 \alpha(h) [A(h', k', l') A(h'', k', l')] \text{ avec } h = \frac{1}{2}(h'' - h') \quad (\text{II-18})$$

De même considérons le deuxième terme du second membre de (II-10). Par un raisonnement analogue, on trouvera que la condition qui lui correspond est :

$$h = \frac{1}{2}(h'' + h') \quad k'' = k' \quad l'' = l' \quad (\text{II-19})$$

et qu'il donne lieu à un terme x_2 , analogue à x_1 , mais multiplié par $(-1)^{k'+h'}$ et avec $h = \frac{1}{2}(h'' + h')$.

Finalement la probabilité pour que les facteurs de structure des réflexions (h', k', l') et (h'', k', l') aient le même signe, sera donnée par :

$$P[(h'k'l') (h''k'l')] = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{th } x \quad (\text{II-20})$$

avec :

$$x = x_1 + x_2 = z_4 [A(h'k'l') A(h''k'l')] [\alpha(h_1) + (-1)^{h'+k'} \alpha(h_2)] \quad (\text{II-21})$$

où :

$$h_1 = \frac{1}{2}(h'' - h') \quad h_2 = \frac{1}{2}(h'' + h') \quad (\text{II-22})$$

Discutant de la même manière les 3^e et 4^e termes de (II-10)

on trouvera que la probabilité pour que les facteurs de structure des réflexions (h', k', l') et (h'', k'', l') aient le même signe est donnée par (I-11) avec :

$$x = z_4 \left| A(h'k'l') A(h''k''l') \right| \left(\beta(k_1) + (-1)^{h'+k'+l'} \beta(k_2) \right) \quad (\text{II-23})$$

où :

$$\beta(k) = (-1)^k \sum_h (-1)^h (a(h, k, 0) - a(h, k, 1)) \quad (\text{II-24})$$

$$k_1 = \frac{1}{2} (k'' - k'); \quad k_2 = \frac{1}{2} (k'' + k') \quad (\text{II-25})$$

Enfin les termes restants de (II-10) permettent d'évaluer la probabilité $P[(h', k', l')(h'', k'', l')]$ pour que les facteurs de structure des réflexions (h', k', l') et (h'', k'', l') (différant donc par leurs indices h et k), aient le même signe.

On a encore une expression de la forme (I-11), mais avec :

$$x = \frac{1}{2} z_4 \left| A(h', k', l') A(h'', k'', l') \right| \left[\gamma(h_1, k_1) + (-1)^{h'+k'} \gamma(h_2, k_1) + (-1)^{l'} \gamma(h_2, k_2) + (-1)^{h'+k'+l'} \gamma(h_1, k_2) \right] \quad (\text{II-26})$$

où h_1, h_2, k_1 et k_2 sont donnés par (II-22) et (II-25), et $\gamma(h, k)$ par :

$$\gamma(h, k) = a(h, k, 0) - a(h, k, 1) \quad (\text{II-27})$$

Réflexions invariantes. — Pour être complet, nous donnons aussi les formules relatives aux probabilités des signes des réflexions invariantes que le lecteur vérifiera aisément. On a encore :

$$P^+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{th } x \text{ avec} \quad (\text{II-28})$$

$$x = \left| A(2h, 0, 0) \right| \alpha(h) \text{ pour le signe de } A(2h, 0, 0) \quad (\text{II-29})$$

$$x = \left| A(0, 2k, 0) \right| \beta(k) \quad \text{---} \quad \text{---} \quad A(0, 2k, 0) \quad (\text{II-30})$$

$$x = \frac{1}{2} \left| A(2h, 2k, 0) \right| \gamma(h, k) \quad \text{---} \quad \text{---} \quad A(2h, 2k, 0) \quad (\text{II-31})$$

Nous nous servirons constamment des relations :

(I-11) (II-20) à (II-31) dans l'étude de la structure de R_2CaO_4 ($R = V, Cr, Fe$). (Bertaut, Blum et Magnano, 1956).

Remarque. — Les sommes statistiques $\alpha(h), \beta(k)$ ne doivent pas être confondues avec les paramètres α, β de signes inconnus de la première partie.

Annexe.

La probabilité composée $P(A_1, \dots, A_m)$ est une fonction des A_k ($k = 1 \dots m$). La probabilité pour que A_1 soit positif, est donnée par :

$$P^+ = C (P_p + P_i)$$

Ici P_p et P_i sont les parties paires et impaires en A_1 de $P(A_1, \dots, A_m)$. C est une constante de normalisation, déterminée par la condition :

$$P^+ + P^- = 1$$

Comme la probabilité P^- pour que A_1 soit négatif est donnée par :

$$P^- = C (P_p - P_i)$$

on a :

$$C = 1/2P_p$$

de sorte que :

$$P^+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{P_i}{P_p}$$

Le signe probable de A_1 est donc celui de P_i (cf. Bertaut, 1955). La partie paire P_p n'a pas été explicitée ici, ni dans les articles des Acta, car elle n'intervient pas dans la détermination des signes; c'est elle cependant qui assure la convergence du développement de P^+ .

On a ⁽¹⁾ :

$$P_p = 1 + \frac{1}{4!} \frac{1}{2} \sum \frac{(E_k^4 - 6 E_k^2 - 3) (E_m^2 - 1) (A_k^4 - 6 A_k^2 - 3) (A_m^2 - 1) + \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \sum (E_k^2 - 1) (E_l^2 - 1) (E_m^2 - 1) (A_k^2 - 1) (A_l^2 - 1) (A_m^2 - 1) \dots}{(A_m^2 - 1) \dots}$$

(1) Le facteur $(\sqrt{2\pi})^{-m}$ dans (I-3) peut être englobé dans C .

où les sommes écrites ressemblent aux carrés des deux premières sommes écrites dans (I-4).

Ces considérations justifient l'approximation que nous avons faite en décrivant les différentes probabilités par une formule telle que $P = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{th} x$ (bien qu'elles ne la prouvent pas dans le détail).

En théorie des probabilités on trouve de telles formules dans le cas où la distribution d'une grandeur, soit y , autour d'une valeur y_0 est gaussienne, la moyenne quadratique ou variance étant

$$\epsilon^2 = \overline{(y - y_0)^2}.$$

Par exemple, la distribution de y étant définie par

$$P(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\epsilon^2}} \exp - (y - y_0)^2 / 2\epsilon^2$$

la probabilité P^+ pour que y soit positif est

$$P^+ = C \exp - (|y| - y_0)^2 / 2\epsilon^2$$

où C est déterminé, comme plus haut, par la condition

$$P^+ + P^- = 1.$$

On a ici, tout calcul fait

$$P^+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{th} (y y_0 / \epsilon^2)$$

BIBLIOGRAPHIE

- BERTAUT, E.-F. (1955). — *Acta Cryst.*, 8, 823.
 BERTAUT, E.-F. (1956). — *Acta Cryst.*, 9, 455.
 BERTAUT, E.-F., BLUM, P. et MAGNANO, G. (1955). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 241, 757.
 BERTAUT, E.-F., BLUM, P. et MAGNANO, G. (1956). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist., à paraître.*

- BERTAUT, E.-F. et DULAC, J. (1955). — *Tables de linéarisation des Produits et Puissances des Facteurs de Structure*, Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble.
- BERTAUT, E.-F. et DULAC, J. (1956). — *Acta Cryst.*, 9, 322. (Manuscrit reçu le 16 avril 1956).
- DOCHRAN, W. et WOOLFSON, M. M. (1955). — *Acta Cryst.*, 8, 1.
- HAUPTMANN, H. et KARLE, J. (1954). — *Acta Cryst.*, 7, 452.
- HAUPTMANN, H. et KARLE, J. (1956). — *Acta Cryst.*, 9, 45.
-

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU MÉCANISME DE LA FORMATION DES ANTIGORITES NICKÉLIFÈRE

PAR S. CAILLÈRE, S. HÉNIN, J. ESQUEVIN,

Laboratoire de Minéralogie du Muséum
et Laboratoire des sols C. N. R. A. (Versailles).

Sommaire. — Il est possible de préparer des antigorites nickélifères au laboratoire. L'expérience a été effectuée pour une gamme de températures s'étendant de 100 à 55°. Si l'on fait varier la teneur en nickel des solutions mères on peut montrer que ces minéraux se forment en deux étapes. Le feuillet brucitique apparaît d'abord, puis la couche tétraédrique se constitue ultérieurement.

Certains électrolytes étrangers à la réaction peuvent augmenter la vitesse de formation du silicate.

Discussion des conditions permettant d'obtenir des substances soit antigoriques soit montmorillonitiques.

Nous avons exposé dans un précédent bulletin les résultats de recherches sur la synthèse des montmorillonites ferriques (Caillère, Hénin, Esquevin, 1954). Nous rappellerons que ces substances ont été obtenues en faisant écouler, dans un récipient de grande capacité, des solutions très diluées de leurs constituants. L'un des faits essentiels mis en évidence fut que la variation du pH provoquait la formation d'oxyde ou d'hydroxydes de fer mais jamais la formation de silicate à 7 Å.

Les antigorites magnésiennes, par contre, ont été obtenues en maintenant à l'ébullition les solutions à une concentration de 2 gr. par litre dans ces mêmes ballons en présence de chlorure de sodium. La silice étant fournie par le ballon (Hénin, Robichet, 1954). Nous avons repris ces recherches en utilisant des sels de nickel et plus particulièrement l'acétate. On a ainsi préparé des antigorites généralement associées à une certaine quantité d'hydroxyde (Caillère, Hénin, Esquevin, 1955).

Les conditions de cette expérience sont telles qu'il était particulièrement facile de tenter l'étude physicochimique de la réaction. Ce sont les résultats de ces recherches qui font l'objet de ce mémoire.

Nous étudierons successivement l'influence de la température, de la concentration en sels de nickel et en divers autres électrolytes; puis nous en déduirons le mécanisme de formation de la phyllite.

ÉTUDE DE DIVERS FACTEURS DE LA RÉACTION

Influence de la température.

L'étude de ce facteur était intéressante en elle-même, car une objection souvent faite était que nous opérions à une température éloignée de celle qui règne actuellement à la surface du globe. Il était donc nécessaire de démontrer que les températures de l'ordre de 100° utilisées pour accroître la vitesse du phénomène ne constituaient pas une condition indispensable et que celui-ci se manifestait encore à des températures inférieures.

Pour effectuer ces recherches nous avons placé les récipients contenant les solutions d'acétate de nickel, à la concentration de 2 gr. par litre additionnée de 200 gr. de NaCl, sur des réchauds électriques.

En interposant une couche de sable entre le ballon et le réchaud on modifie les conditions de chauffage et au bout de quelques heures un équilibre thermique s'établit, la température restant constante dans la solution. Cette température dépend de l'épaisseur de la couche de sable et de la puissance du réchaud. Grâce à ce dispositif simple on a effectué les opérations de synthèse à des températures s'étaguant entre 100° et 55° . La durée des expériences a varié de manière à recueillir une quantité suffisante de produit. Dans tous les cas celle-ci ne contenait qu'une faible fraction du nickel de la solution si bien que l'on peut considérer que la quantité d'ions Ni était approximativement constante. Le poids de matière

recueillie diminue rapidement quand la température décroît. Pour exprimer cette variation nous avons utilisé une représentation correspondant au mécanisme physicochimique le plus classique :

$$\text{Soit} \quad K = \frac{\Delta m}{\Delta t}$$

la vitesse de formation du produit.

Δm étant la masse de substance préparée pendant le temps Δt soit T la température absolue de la réaction. En portant

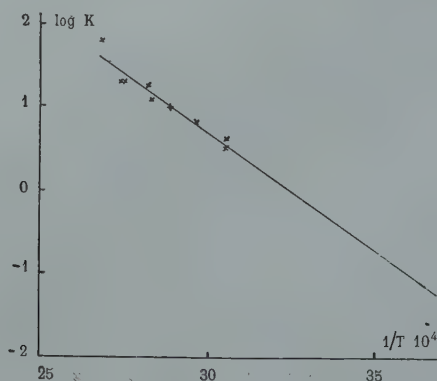


FIG. 1. — Influence de la température sur la vitesse de formation des antigorites nickélfères.

en coordonnées les valeurs de $\log K$ et de $\frac{1}{T}$ on obtient le graphique ci-dessus.

On constate que les points expérimentaux se groupent d'une manière satisfaisante autour de la droite d'équation

$$\log K = \frac{A}{T} + B$$

où A et B sont des constantes. Celle-ci a été extrapolée vers les basses températures. Cette opération n'est pas purement arbitraire, car en opérant à 20° , dans des conditions, à vrai dire assez différentes, nous avons obtenu 0 mg. 33 par jour

d'un produit montmorillonitique alors que par extrapolation nous calculions une vitesse de formation de 0 mg. 37.

Il semble donc que la vitesse de réaction obéisse approximativement à la loi d'Arrhénius et on peut conclure que celle-ci passe de 1 à 570 quand la température varie de 0 à 100°. Nous sommes donc fondés à appliquer les résultats expérimentaux au milieu naturel.

Influence de la concentration.

Pour effectuer cette étude nous avons réalisé une série d'expériences dans lesquelles la quantité d'acétate de nickel a varié de 1 gr. à 10 gr. par litre. Par contre la concentration en chlorure de sodium, 200 gr. par litre, la température, 100° et la durée des essais, trois jours, sont restées constants.

Le tableau I montre que la vitesse de formation de l'antigorite est sensiblement proportionnelle à la quantité de nickel mise en expérience. Le poids de silicate formé étant toujours très faible, on peut considérer que la concentration en nickel dans la solution n'a pas sensiblement varié.

TABLEAU I

POIDS D'ACÉTATE DE NI EN GR. DANS LA SOLUTION	POIDS EN MGR. D'ANTIGORITE RECUEILLIE	POIDS D'ANTIGORITE FORMÉE PAR GR. D'ACÉTATE DE NI
1	78	78
3	147	49
5	240	48
7	318	45
10	480	48

Ajoutons que la substance recueillie est constituée par un mélange assez constant d'antigorite et d'hydroxide.

Pour compléter cette série d'expériences nous avons opéré

à concentration constante mais à temps variable, la durée s'étendant de 1 à 37 jours. Dans ces conditions la masse de produits formés croît en fonction du temps, mais moins qu proportionnellement à cette variable.

Indiquons une difficulté technique : il faudrait, pour réaliser ces essais, maintenir le ballon à l'ébullition en l'immergeant dans un bain à température constante. La méthode que nous avons utilisée, qui consiste à le placer sur un réchauffeur, ne donne de résultat constant que si la température du laboratoire n'est pas soumise à de trop grandes variations.

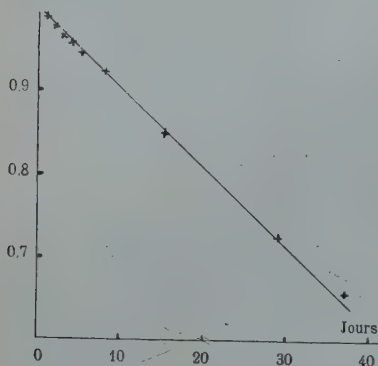


FIG. 2. — Influence du temps sur la quantité d'antigorite nickélifère formée à partir d'une concentration initiale donnée de la solution mère en ordonnées : $\log. \left[\frac{A-x}{A} \times 10 \right]$

Pour étudier l'allure du phénomène, nous avons porté en coordonnée sur un graphique $\log (A - x)/A$ en fonction du temps. Dans cette formule, A représente la quantité de nickel mise en expérience et x la quantité de nickel déposée au temps t sous forme de silicate.

On constate que les points s'alignent très sensiblement suivant une droite. Ce résultat vérifie le précédent puisqu'il implique que la quantité de produit formé pendant le temps dt obéit à la relation

$$dx = k (A - x) dt$$

qui caractérise les réactions monomoléculaires du 1^{er} ordre. L'équation signifie, en effet, que le poids de produit formé est proportionnel à la quantité de nickel présent dans la solution à l'instant t .

Cet ensemble de résultats montre que cette réaction est particulièrement simple, tout se passant comme si nous observions l'hydrolyse de la solution de nickel, et pourtant le produit final est une antigorite, du moins en partie. La fixation

tion de la silice apparaît donc comme un phénomène secondaire.

On doit admettre qu'au moment de leur formation les couches d'hydroxydes fixent un peu de silice à leur surface de manière à constituer un embryon de structure antigoritique maintenant les feuillets d'hydroxyde écartés comme le montre la figure fig. 3 A.

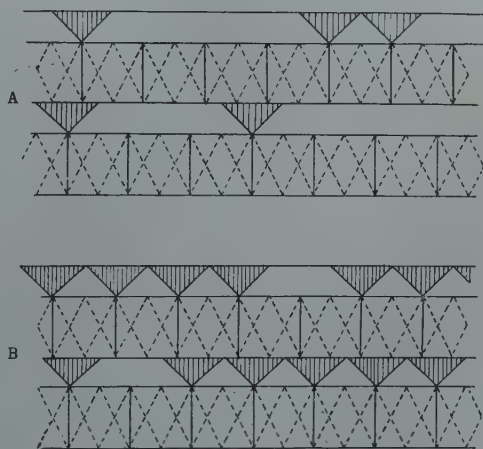


FIG. 3. — Mécanisme de l'enrichissement en silice de l'hydroxyde au cours de la formation de l'antigorite. Les triangles hachurés figurent les tétraèdres de silice. Les bandes divisées en rectangles représentent les couches octaédriques. A : produit pauvre en silice; B : produit riche en silice.

Dans une étape ultérieure la silice extraite du ballon viendra compléter la couche tétraédrique, constituant ainsi une structure normale (fig. 3 B).

Nous rejoignons donc une des conclusions déduites de nos premières recherches effectuées par l'attaque électrolytique de magnésium ou de nickel plongé dans une solution de silicate de sodium. Ce mécanisme se trouve confirmé si l'on considère le comportement à la thermobalance des produits recueillis en fonction du temps. Les courbes sont présentées dans la fig. 4.

On constate que les produits contiennent d'autant moins

d'hydroxyde que le temps de préparation a été plus long. L'étude chimique confirme ce fait et permet de fixer la composition respectivement à 63,7 % d'antigorite après 5 jours et 85,8 % après 36 jours.

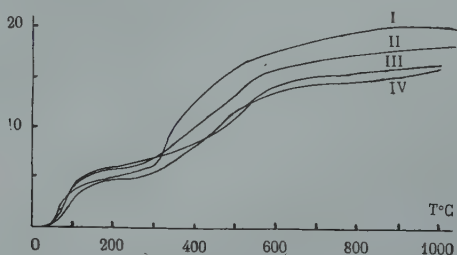
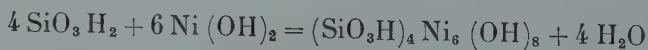


FIG. 4. — Courbes thermopondérales d'une série de produits antigoritiques obtenus dans des temps variables I : 3 jours ; IV : 37 jours ; en ordonnées les pourcentages en variations de poids, en abscisses les températures.

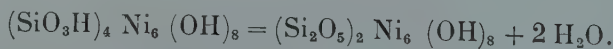
Les courbes de thermobalance montrent la diminution du crochet d'eau hygroscopique ou de l'eau de constitution de l'hydroxyde, alors que la perte de poids consécutive à la destruction des hydroxyles de la structure de l'antigorite se dessine de plus en plus nettement.

Ce fait s'interprète aisément si on admet que la quantité d'hydroxyde formé décroît en fonction du temps suivant la loi physicochimique simple, alors que la vitesse de libération de la silice reste constante. Il s'ensuit que la proportion de silice dans le produit croît en fonction du temps.

Ces faits laissent également présager l'existence des réactions suivantes :



et dans une deuxième étape :



La première réaction correspondrait à la fixation de la silice sur la couche d'hydroxyde et la deuxième à la condensation de la silice conduisant à la formation de la couche tétraédrique.

Il n'est évidemment pas possible de savoir si ces réactions ont lieu simultanément ou successivement.

La comparaison de la courbe d'analyse thermique différentielle du produit de synthèse et d'un échantillon d'antigorite nickélifère de Népoui (Nouvelle-Calédonie) (n° 106 379) souligne encore les ressemblances entre les deux silicates. Ils présentent l'un et l'autre un phénomène endothermique à basse température correspondant au départ de l'eau hygroscopique (C. I et II, fig. 5) suivi d'un phénomène exothermique assez large situé vers 280° pour le produit de synthèse et 340° pour le minéral. Un autre phénomène endothermique apparaît vers 450° dans le produit artificiel et à 550° dans l'antigorite naturelle, nous verrons plus loin la cause probable de cette différence. A 750° apparaissent sur les deux courbes un très léger accident endothermique suivi vers 850° par un petit phénomène exothermique. Hormis la différence de température et d'amplitude du phénomène endothermique vers 550° les deux courbes sont identiques.

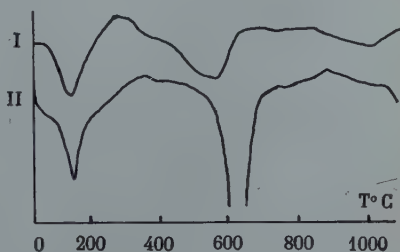


FIG. 5. — Courbes thermiques différentielles. I : produit de synthèse ; II : népouite.

La courbe obtenue avec le produit de synthèse montre qu'il ne contient pas d'hydroxyde contrairement à ce que laisse supposer les calculs basés sur l'analyse chimique qui en font apparaître 16,2 %.

Pour adapter la composition chimique au comportement du produit de synthèse, il faut admettre que la couche tétraédrique est incomplète. En d'autres termes la quantité d'hydroxyde calculée ne correspond pas à la présence d'hydrate libre mais à la proportion de couche octaédrique non recouverte par les tétraèdres de silice. C'est certainement là une des raisons de la différence de température qui se manifeste entre les débuts des crochets endothermiques situés vers 500° . Nous avons dû d'ailleurs faire précédemment la même hypo-

thèse (S. Caillère, S. Hénin, J. Esquevin, 1955). C'est là une preuve supplémentaire que ces phyllites peuvent exister avec une couche tétraédrique incomplète.

Cette manière de voir va d'ailleurs se trouver confirmée en étudiant l'influence des électrolytes sur la synthèse de l'antigorite.

Influence des électrolytes.

Au cours de ces essais nous avons constaté qualitativement qu'on améliorerait les produits en introduisant dans le milieu de synthèse des électrolytes ne participant pas à la réaction, tels que NaCl, NO_3Na , CaCl_2 .

Nous avons préparé une série de ballons dans lesquels après avoir introduit la même quantité de sels de nickel nous avons ajouté par litre de solution 0, 2, 4, 6, 8 molécules de NaCl ou 1/2 molécule de SO_4Na_2 . La proportion d'hydroxyde mise en évidence par les diagrammes de rayons X décroît alors rapidement quand la concentration en NaCl augmente.

TABLEAU II

COMPOSITION DU PRODUIT DÉSHYDRATÉ	NOMBRE DE MOLÉCULES D'ÉLECTROLYTE PAR LITRE DE SOLUTION NICKÉLIFÈRE			
	0 NaCl	2 NaCl	8 NaCl	1/2 SO_4Na_2
SiO_2	4	19,3	30,9	27,5
Fe_2O_3 (*)....	6,4	3,2	1,9	4,3
NiO.....	92,9	77,5	67,2	68,2
Total.....	100	100	100	100

Antigorite %.. 3 55 90,5 81
 Hydroxyde Ni %. 97 45 95 19

(*) Fe_2O_3 présent provient des impuretés des produits initiaux.

Le tableau II qui reproduit les résultats des analyses effec-

tuées sur des substances obtenues en présence de quantités diverses d'électrolytes et leur interprétation minéralogique confirme bien ce point de vue. En effet il y a 97 % d'hydroxyde de nickel en l'absence d'électrolytes contre plus de 90 % d'antigorite en présence de 8 molécules de NaCl.

Le sulfate de sodium paraît beaucoup plus actif que le chlorure puisque avec $1/2$ molécule de SO_4Na_2 on obtient déjà 81 % d'antigorite.

Ainsi les électrolytes interviennent en permettant la mise en solution et peut-être la fixation de la silice sur l'hydroxyde. Dernière confirmation de ce fait la simple ébullition d'une solution de 8 molécules de NaCl dans le ballon de Pyrex provoque la formation de petites lamelles de silice libre.

Si nous résumons l'ensemble de nos observations nous pouvons donc conclure que la formation des antigorites s'effectue par la combinaison de l'hydroxyde de nickel et de la silice. Ces deux constituants se formant de façon assez indépendante, il s'ensuit que l'on recueille suivant l'importance relative de chacun d'eux un mélange d'hydroxyde et d'antigorite ou l'antigorite seule, celle-ci pouvant d'ailleurs être plus ou moins bien constituée.

PROBLÈME DE LA FORMATION DES ANTIGORITES ET DES MONTMORILLONITES

Cette conclusion soulève à son tour un problème et l'on peut se demander pourquoi il se forme de l'antigorite et non de la montmorillonite.

En principe les deux faces d'un feuillet brucitique doivent être équivalentes et il n'y a pas de raison, a priori, pour que la silice n'ait pas tendance à se fixer également sur chacune d'entre elles.

C'est le type montmorillonitique, c'est-à-dire symétrique dont l'existence paraît la plus probable.

Pour répondre à cette question, comparons les conditions expérimentales qui permettent d'obtenir l'antigorite, à celles conduisant à la formation de la montmorillonite.

APPORT DE CATIONS	APPORT D'ANIONS	
Tombant goutte à goutte dans le ballon	Empruntés au ballon	Tombant goutte à goutte
	<p>pH 8,5 montmorillonite pH 6,8 montmorillonite + antigorite en petites quantités</p> <p>pH 5,8 — 6 antigorite + hydroxyde</p>	<p>pH 7 — 9 montmorillonite</p> <p>pH 5,8 — 6 antigorite</p>

On constate qu'il se forme une montmorillonite chaque fois que le nickel arrive par petites quantités, que les anions soient empruntés au verre ou apportés par une solution de silicate de sodium.

Cependant quand le pH est aux environs de 6,5 il se forme des produits assez variables, des antigorites, des talcs et des montmorillonites; ils donnent rarement de bons diagrammes. Si on élève le pH vers 8,5, il ne se forme plus que des montmorillonites plus ou moins bien cristallisées.

Si au contraire la silice est apportée goutte à goutte sous forme de silicate, en même temps que le nickel il se forme des montmorillonites de pH 7 à pH 9.

Quand enfin la réserve de cations est en solution dans le ballon on obtient l'antigorite associée à plus ou moins d'hydroxyde.

Le pH de la réaction se maintient assez bas, 5, 8 à 6 et ne varie pas. Si on ajoute une base on accélère la formation d'hydroxyde et la proportion d'antigorite diminue dans le mélange, mais on n'obtient pas de montmorillonite.

On pourrait imaginer que la formation d'antigorite soit liée à la symétrie du milieu. En effet, suivant le mode opératoire le sens d'arrivée de la silice dans la solution est nécessairement concentrique puisque l'élément est emprunté à la paroi du ballon. D'autre part, le produit de synthèse se forme par plaques qui se détachent de cette même paroi. En dépit de ce fait, l'hypothèse n'est pas à retenir car, malgré diverses

tentatives, nous n'avons jamais pu mettre en évidence l'orientation des cristallites dans les plaquettes. Il faut donc attribuer à une autre cause la formation des produits antigoriques.

D'ailleurs l'apport de silicate de sodium dilué ne permet pas de remonter sensiblement le pH et on obtient encore de l'antigorite, bien que, dans ce cas, il n'y ait aucune raison d'admettre un effet d'orientation.

Cet ensemble de faits tendrait à démontrer que la nature du produit formé est sous la dépendance du pH , il semble qu'il n'en soit rien. En effet, si les antigorites apparaissent à un bas pH , celui-ci n'est pas constant. Si, au lieu d'utiliser l'acétate de nickel nous employons le sulfate ou le chlorure, on obtient toujours, quoique moins rapidement, l'antigorite, mais à des pH qui sont respectivement de 5,3 et de 5,1 contre 5,8 avec l'acétate.

D'autre part, l'antigorite n'apparaît que s'il y a tendance à la formation d'un excès d'hydroxyde ou, en d'autres termes quand il y a une réserve de cations non utilisée. Or, dans ces conditions, le pH est relativement tamponné comme cela se produit lors de la précipitation d'un hydroxyde. Nous estimons que c'est là la raison pour laquelle l'antigorite se forme à des pH relativement bas, correspondant d'ailleurs à ceux pour lesquels l'hydroxyde précipite. Malheureusement, cette conclusion ne fournit aucune indication quant à la nature intime du mécanisme présidant à l'apparition de l'un ou l'autre minéral. En effet, s'il est assez logique d'admettre que le corps le moins siliceux se forme quand la vitesse de précipitation de l'hydroxyde est supérieure à la vitesse d'arrivée de la silice, on ne voit toujours pas pourquoi les anions tendent à se rassembler sur l'une des faces du feuillet. On pourrait concevoir que la fixation de la silice d'un côté du feuillet brucitique modifie l'activité des OH de l'autre face en les empêchant de se combiner à d'autres éléments siliciques, mais aucun fait expérimental ne justifie actuellement cette hypothèse.

On pourrait imaginer que, dans le milieu naturel, quelque

facteur insoupçonné fournisse l'explication nécessaire. C'est toutefois peu probable, car la mesure du pH en présence de KCl N, d'échantillons naturels d'antigorites nickélifères, donné les valeurs suivantes : 5,8, 5,6 ; 5,8, concordant bien avec les valeurs expérimentales que nous avons trouvées. Il n'y a donc pas de raison de penser que le mécanisme intervenant dans ce cas soit différent de celui qui se manifeste au cours de nos expériences.

En résumé, ce travail établit la possibilité de préparer par voie de synthèse des antigorites et des montmorillonites nickélifères. La vitesse de formation des antigorites diminue rapidement quand la température s'abaisse, mais reste possible au voisinage de la température ordinaire.

Si les montmorillonites et les antigorites apparaissent à des pH différents correspondant d'ailleurs à ceux mesurés sur des minéraux naturels, il ne semble pas qu'il faille considérer le pH comme étant le facteur dont dépend la formation de l'une ou l'autre de ces substances. La corrélation entre le pH et la nature du silicate ne serait que la conséquence des conditions commandant leur apparition, c'est-à-dire la tendance à un excès de silice dans le cas de la montmorillonite et d'un excès d'hydroxyde dans le cas de l'antigorite.

BIBLIOGRAPHIE

- CAILLÈRE, S., HÉNIN, S. et ESQUEVIN, J. (1954). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 78, 227.
CAILLÈRE, S., HÉNIN, S. et ESQUEVIN, J. (1955). — *Bull. Groupe franç. Argiles*, nouvelle série, 8, n° 2, 21.
HÉNIN, S. et ROBICHET, C. (1954). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 238, 2554.
-

REMARQUES SUR LA FORMATION DE LA PHASE GAMMA DANS LES LAITONS β ALLIÉS

PAR M^{me} A. R. WEILL ET E. MENCARELLI,

Laboratoire de la Marine Nationale, Paris.

Sommaire. — Au cours de l'étude du mécanisme de la fragilité des laitons β , nous avons été amenés à faire un certain nombre d'observations de caractère cristallographique.

Dans un laiton commercial à haute résistance comportant entre autres additions du fer, du nickel, du manganèse et de l'aluminium, l'examen de clivages résultant d'une rupture fragile a révélé les directions de croissance des précipités γ . L'examen aux rayons X montre que la solution solide β est ordonnée. Ces résultats sont susceptibles de généralisation, en particulier aux alliages binaires Cu-Zn.

En revanche dans un laiton de haute pureté contenant environ 33 % de zinc et 4 % d'aluminium la solution solide est désordonnée, une phase secondaire de structure apparentée à celle du laiton γ se reconnaît sur les diagrammes de rayons X tandis que les micrographies ne comportent pas les manifestations habituelles de cette phase, mais des contours bizarres, depuis des entrelacs non géométriques jusqu'à des spirales très bien dessinées.

INTRODUCTION.

En étudiant le mécanisme de la fragilité de laitons β de compositions et de provenances différentes, nous avons été conduits à des considérations intéressant la structure de la matrice et le mode de croissance des précipités à la suite d'observations au microscope et d'analyses aux rayons X.

Nous décrirons successivement les expériences qui nous ont permis de reconnaître un processus très simple de croissance cristalline, et celles qui nous ont posé des problèmes dont l'interprétation reste à trouver.

A. — LAITON ALLIÉ
(Pièce rompue en service)

Le premier laiton étudié est un laiton β à haute résistance contenant entre autres additions du fer, du nickel, du manganèse et de l'aluminium. Une pièce rompue en service présentait une surface de cassure de fragilité comportant des clivages de plusieurs millimètres de dimension moyenne. Ces clivages ont pu être découpés à la scie et examinés au microscope tels quels et après nettoyage.

1° Micrographies.

On reconnaît sur ces clivages, dès que le grossissement est porté à $\times 250$ (fig. 1) les marques caractéristiques des déchirures semi-fragiles, telles qu'elles apparaissent à l'analyse morphologique à l'échelle macroscopique (de Leiris, 1950 et

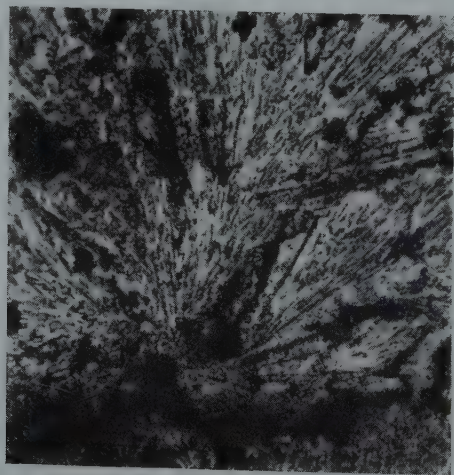


FIG. 1. — Clivage de laiton examiné sans préparation et montrant le rayonnement des traces de ruptures. $\times 250$.

1951). Les lignes radiales s'épanouissent au fur et à mesure que la plage examinée est plus éloignée de l'amorce de la cas-

sure, les lignes frontales se devinent perpendiculairement aux précédentes.

Malgré l'état défectueux de la surface avant nettoyage, on aperçoit sur ces photographies des signes géométriques qui ont immédiatement penser à une intervention de la structure cristalline sur la surface du clivage.

Pour conserver ces marques superficielles, on procède à un léger nettoyage de la surface à l'alumine 3 heures et à l'alumine 24 heures en frottant à la main avec une peau de chamois, après décapage par immersion dans une solution diluée d'acide phosphorique.

Suivant que l'opération de nettoyage est plus ou moins poussée on dégage des marques parallèles plus ou moins fines (fig. 2 à 4), et en même temps les taches confuses prennent

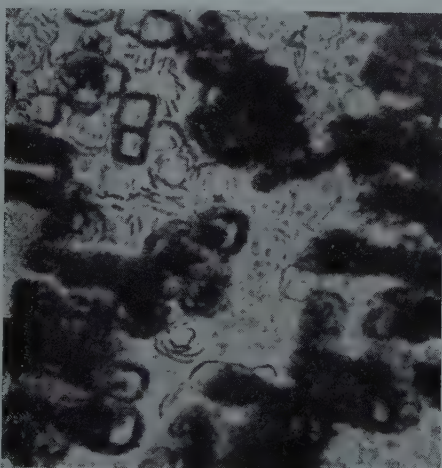


FIG. 2. — Orientation des sillons parallèles
apparus sur une portion de clivage.
(attaque au persulfate d'ammonium). $\times 400$.

aspect de croix parallèles ou à 45° des sillons, tous de même orientation. Celle-ci est immédiatement repérée par une attaque ménagée dans une solution diluée de persulfate d'ammonium. On sait que le clivage du laiton β (cubique cen-

tré) s'opère suivant le plan du cube ⁽¹⁾, les figures d'attaque sur ce plan sont donc des carrés, les sillons sont tous parallèles à l'un des côtés.

Lorsque les marques non cristallographiques de la propagation de la rupture sont encore visibles après décapage et



FIG. 3. — Orientation des précipités par rapport aux directions (100) des traces de clivages secondaires. $\times 1600$.

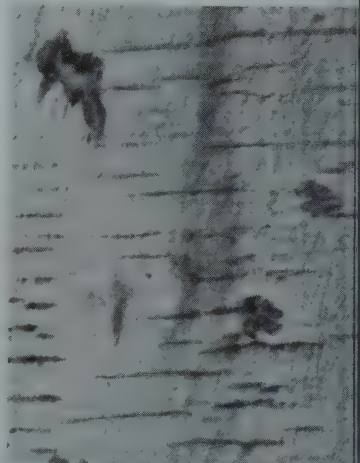


FIG. 4. — Les fissures parallèles sont perpendiculaires aux lignes de propagation de la rupture. $\times 1000$.

nettoyage (fig. 4) on reconnaît que les sillons leur sont perpendiculaires : il s'agit donc de traces de clivages secondaires (100) perpendiculaires au clivage (001) de décohésion.

L'orientation des étoiles de précipité devient alors immédiate puisque la surface est marquée par les traces des directions [100] : les branches des croix pleines sont parallèles aux arêtes du cube (fig. 3), les croix à 45°, généralement évidées vers le centre, sont les traces de croissance de précipités suivant les axes [111]. Tous les cas de figures observés s'interprètent à partir de cette règle très simple qui prouve que la croissance s'opère suivant les directions les plus denses en

(1) Un diagramme de Laue en retour pris pour vérifier à la fois l'orientation d'un clivage et sa déformation plastique confirme ce fait bien établi.

atomes. On note également que les limites des croix sont des directions $[110]$, parfois $[100]$ (Mencarelli et Weill (1956)).

Le précipité est, par sa couleur, de la nature de la phase γ , nous reprendrons ultérieurement cette question à propos de l'analyse aux rayons X.

Du point de vue du mode de propagation de la cassure et des décohésions, on remarque que la formation des clivages secondaires précède l'établissement de la déformation plastique. Dans les régions les plus pauvres en précipité les traces des clivages s'incurvent avant de s'arrêter.

Réciproquement, lorsque le nettoyage à l'alumine est poussé jusqu'à disparition des traces de clivages secondaires (fig. 5) la surface peut être orientée par les précipités. Parfois l'interprétation est immédiate, parfois les silhouettes sont moins nettes, mais la règle reste valable aux accidents secondaires de croissance près.



FIG. 5. — Figures caractéristiques des précipités sur le plan (100) $\times 1600$.

Lorsque le précipité atteint de plus grandes dimensions, on note également, comme dans les laitons binaires purs (Mehl et Marzke, (1931), des précipitations secondaires à l'intérieur même des étoiles de phases γ .

Nous avons cherché si nos résultats étaient susceptibles de généralisation au cas des alliages binaires purs cuivre-zinc. Un exemple tout trouvé est celui des précipités observés par Mehl et Marzke (1931) — (fig. 12, micrographie reproduite fig. 6) — sur une surface voisine de (110) . L'orientation de la surface est à nouveau immédiate (fig. 7) et l'on remarque que les branchements, sur l'échantillon refroidi à l'air à partir de 325° et attaqué à l'acide, ne s'opèrent jamais sur les axes

[100], mais par préférence sur les axes [111] et suivant [100].

Les autres cas de figure obtenus par les mêmes auteurs par



FIG. 6. — Reproduction de la figure 12 donnée par Mehl et Marzke (1931). Laiton β - γ pur attaqué par une solution d'ammoniaque, $\times 220$.

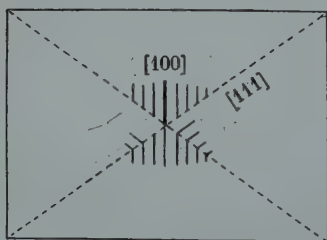


FIG. 7. — Directions de croissance dans le plan (110).

divers traitements thermiques s'interprètent tout aussi facilement. En particulier, les hexagones obtenus par traitement pendant 5 jours à 350° de l'échantillon trempé à partir de 825° correspondent à la face du dodécaèdre (110). Ceci confirme que ce plan est un plan d'arrêt de la croissance du précipité.

Nous avons répété le même exercice sur des microphotographies classiques de laitons bêta-gamma prises sur des surfaces quelconques :

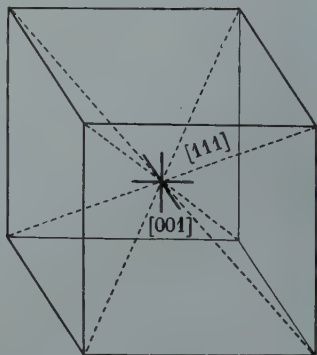


FIG. 8. — Squelette des précipités.

les figures en étoiles se lisent d'autant plus facilement qu'elles sont coupées sur un plan de symétrie élevé. Il ne nous a jamais été donné d'observer une extension privilégiée dans une direction particulière. On en conclut qu'en règle générale le squelette de l'étoile est formé par l'intersection des axes [100] et [111] (fig. 8).

*
* *

2° Analyse aux rayons X.

Pour tenter l'analyse aux rayons X de la phase reconnue au microscope, nous avons prélevé à la scie des petits parallélépipèdes d'environ 2 à 4 mm² de section et de quelques mm de longueur ; nous avons obtenu une pointe fine formée par dissolution électrolytique dans le bain classique de polissage des laitons (acide phosphorique de densité 1,44, tension 2 volts), méthode très commode en métallurgie (Jacquet et Weill (1953) Weill (1954)).

La comparaison des diagrammes obtenus avec les radiations du cobalt (fig. 9) et du zinc (fig. 10) donne des indications

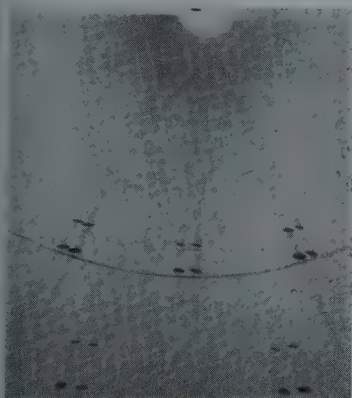


FIG. 9. — Diagramme Debye-Scherrer pris sur une pointe de laiton allié (radiation du cobalt).



FIG. 10. — Diagramme Debye-Scherrer pris sur une pointe de laiton allié (radiation du zinc).

sur la phase γ d'une part, sur l'état d'ordre et de désordre dans la solution solide β d'autre part.

On obtient des diagrammes en grosses taches pour la phase β , en raies fines pour la phase γ . Malgré l'épitaxie des deux réseaux, la prédominance des précipités très développés ne permet pas de retrouver ici la cohérence des structures, telle qu'elle paraît au microscope.

Si le diagramme en raies fines suit d'assez près la structure type Cu_5Zn_8 , il présente néanmoins des variations assez sérieuses : apparition de la raie d'espacement $2,9 \text{ k UX}$ (plan 300), dédoublement des ordres 18 et 72. Cette dernière particularité est beaucoup plus nette sur le cliché pris avec la radiation du cobalt, ce qui nécessiterait une étude sur le rôle du nickel. En revanche, seul le diagramme donné par la radiation du zinc fait apparaître sur la raie (300) γ des renforcements ponctuels, images des réflexions (200) β . On est donc en présence de taches de surstructure correspondant à l'ordre de la solution solide (principalement composée de cuivre et de zinc) et qui ne peut donc se manifester que par cette irradiation particulière (voir par exemple Lipson (1950)). Fait bien connu que nous avons été à même de vérifier sur des laitons binaires β - γ .

On observe également que la phase γ est ici très dissociée de la matrice β , en ce sens qu'elle subit un rétrécissement appréciable de sa maille. Tandis que celle de la structure type Cu_5Zn_8 est exactement triple de celle du CuZn β , on trouve ici un paramètre de $2,951 \text{ k UX}$ pour la phase β , tandis que celui de la phase γ est de $8,650 \text{ k UX}$.

Notons à propos de la structure γ reconnue ici et de ses variations par rapport à celle de Cu_5Zn_8 que dans les alliages ternaires, comme dans le binaire cuivre-gallium (Betterton et Hume-Rothery (1951-1952)), on trouve de nombreuses variations dans le rapport d'intensité des raies, comme dans les relations de dimensions, malgré l'apparentement des réseaux, ces résultats sont donc plausibles.

B. — LAITON BÊTA A 4 % D'ALUMINIUM.

A titre de comparaison, nous avons repris les analyses en diffraction de rayons X sur des échantillons de laiton β à l'aluminium, préparés en laboratoire à partir de métaux purs par A. R. Bailey, en Grande-Bretagne. D'après le diagramme d'équilibre ce laiton à 62,59 % de cuivre, 33,42 % de zinc et 3,99 % d'aluminium ne contient pas de phase γ , au moins

quand il est trempé à partir de 800° . Les observations de A. R. Bailey (1954), celles de E. C. W. Perryman (1954 1955) sur des échantillons de nuances voisines n'ont pas amené sous le microscope de preuves de la présence de phase γ . Cependant, après certains traitements, des signes curieux, qui pourraient correspondre à une manière de précipitation, apparaissent à P. A. Jacquet (1954) après polissage électrolytique.

Analyse aux rayons X.

Les rayons X ont en revanche montré dans tous les échantillons, qu'ils soient refroidis lentement ou trempés, des signes de phase γ (Weill (1956)), et tout spécialement sur les lèvres d'une fissure intergranulaire.

Dans tous les cas les traces de phase γ sont repérées sur les diagrammes sous la forme de faibles taches, images des fortes taches de la solution solide, ce qui prouve l'épitaixie des réseaux dans toutes les orientations.

Pour éliminer l'objection d'une radiation parasite émise par l'anticathode, les examens ont été repris avec les radiations du cuivre, du cobalt et du zinc.

Du même coup, on constate que les taches de surstructure (100) β n'apparaissent sur aucun des clichés pris avec la radiation du zinc, en l'absence de la phase γ . En revanche, dès que la phase γ est présente, nous observons, avec la radiation du cobalt, non seulement des taches correspondant aux réflexions les plus intenses de la structure γ qui ne coïncident pas avec celles de la solution solide β , mais encore la réflexion d'espace $2,9 k UX$, que nous attribuons donc à la phase γ complexe.

Ces expériences montrent que dans le laiton β à 4 % d'aluminium, la solution solide n'est pas ordonnée, la phase γ est ternaire. Insistons sur le fait que sur la coupe pseudo-binaire du diagramme thermique (fig. 13, Weill, 1956) tel qu'il a été établi au mieux étant donné les difficultés d'obtenir l'équilibre au-dessous de 500° , l'alliage considéré se place à la limite des domaines β et $\beta + \gamma$.

Nous en avons conclu que pour les laitons ternaires à l'aluminium, comme pour les cuivre-zinc (Weill (1956)) il fallait pratiquement considérer le diagramme comme rejeté vers les fortes teneurs en cuivre dans le cas général où l'alliage est hors d'équilibre.

Micrographies.

Nous avons décrit ailleurs (*loc. cit.*) les particularités métallurgiques de ce laiton β à l'aluminium, nous insisterons ici sur certains aspects cristallographiques relevés au microscope par P. A. Jacquet (1954) et dont nous n'avons pas encore trouvé l'interprétation complète (Jacquet et Weill 1954).

A côté de signes d'enchevêtrement se dessinent des spi-

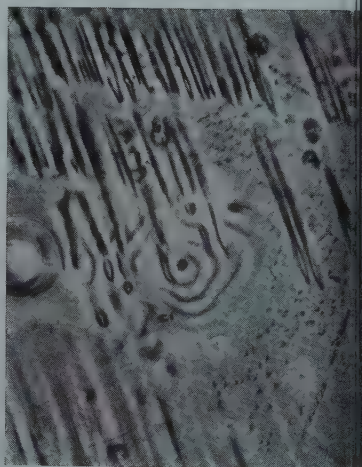
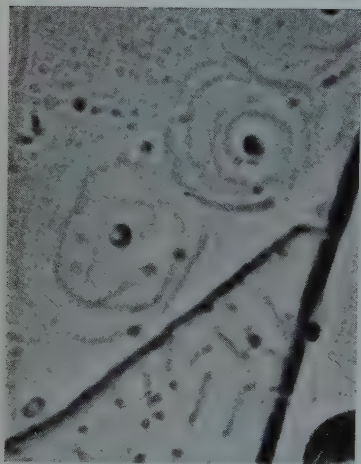


FIG. 11 et 12. — Marques observées sur un échantillon de laiton β à 4 % d'aluminium traité 27 heures à 550°, refroidi au four jusqu'à 400° et trempé à l'eau (micrographies inédites de P. A. Jacquet) $\times 720$ et $\times 630$.

rales dont la géométrie est parfois d'une perfection éblouissante (fig. 11 et 12).

En même temps que se dessinent ces spirales, des marques, que nous attribuons aux précipités γ d'après notre analyse aux rayons X, disparaissent d'entre leurs branches, et des poro-

sités indiquent la présence de diffusion de lacunes selon le processus décrit par Kirkendall (1942).

Dans un cas particulier, nous avons réussi à orienter la surface d'un grain où se dessinaient plusieurs de ces spirales. Il s'agit d'un plan (332), et la diagonale de la spirale est orientée suivant [110].

DISCUSSION DES RÉSULTATS.

D'après ce que nous avons appris de la formation de la phase γ dans les laitons complexes, résultat généralisable à celui des laitons binaires, nous aurions pu espérer être en mesure d'assigner une relation simple entre des figures telles que ces spirales et les directions les plus denses en atomes des structures intéressées. Mais le mécanisme de croissance de ces précipités, comme celui de la fragilité de l'alliage, n'apparaît pas comme identique dans les deux cas.

Le facteur commun est l'épitaxie du précipité avec la matrice. La différence radicale des deux laitons du point de vue de leur fragilité est que le laiton allié, complexe, présente des fractures franchement *intracristallines*, tandis que celles du laiton à l'aluminium sont en grande majorité *intercristallines*.

Dans le premier cas, les observations des clivages montrent nettement que les précipités s'opposent à la propagation de la déformation plastique et que les clivages secondaires se multiplient dans les régions où il sont les plus denses.

Dans le laiton à l'aluminium, le phénomène apparaît beaucoup plus complexe et l'intervention des caractères strictement cristallographiques est masquée par des effets de diffusions d'ions et de lacunes, par le désordre de la solution solide, et même par des effets de polygonisation d'autant plus marqués que l'échantillon est trempé, (Weill 1956).

Si nous avons insisté sur ces différences métallurgiques c'est pour bien dégager l'enseignement que le cristallographe peut tirer du simple examen de pièces rompues, c'est-à-dire, de son point de vue, de l'analyse de plans cristallins denses

en atomes, tandis que les échantillons métallographiques sans orientation privilégiée ne font pas forcément apparaître aussi nettement les relations avec la structure. C'est ainsi que la croissance des précipités γ dans la matrice β a jusqu'ici échappé à l'investigation, alors qu'en fait le mécanisme est de plus simples.

Pour l'interprétation des spirales, des difficultés sérieuses s'opposent à un éclaircissement immédiat du problème. Le très grand nombre de facteurs intervenant dans la formation de ces figures, depuis les coefficients relatifs de diffusion des constituants et des lacunes, la polygonisation du réseau et l'effet Kirkendall, jusqu'à l'appareillement des structures β - γ qui rend l'épitaixie possible sur n'importe quel plan cristallin ne nous ont pas permis d'entrevoir le mécanisme de leur formation, bien que toutes les spirales observées paraissent de même orientation.

Notons d'ailleurs que ces différentes manifestations ne correspondent pas à des phénomènes indépendants les uns des autres. R. Resnick et W. Balluffi (1955) ont reconnu en traitant à 800° un laiton binaire pur à 49 % de zinc et la formation de sous-grains de polygonisation, et celle de porosités. D'autre part, d'après l'étude de A. B. Kuper, C. T. Tomizuka et D. Lazarus (1956) dont seul un résumé est jusqu'ici parvenu à notre connaissance, l'effet Kirkendall ne se produirait que dans la solution solide *désordonnée*, ce qui justifie nos observations.

L'évolution actuelle des théories de la diffusion dans les alliages est si rapide que nous ne pouvons retenir pour l'interprétation de nos résultats que des indications partielles. D'une part, les porosités jouent dans chaque cas particulier un rôle différent suivant le cheminement des lacunes (F. Seitz, 1955), d'autre part, les variations des coefficients de diffusion des différents constituants en fonction de la température subissent une discontinuité lorsque l'alliage s'ordonne (Krivoglas et Smirnov, 1955). Il n'est donc pas surprenant que le comportement des deux laitons étudiés soit différent.

En ce qui concerne le laiton allié, son mode de rupture est comparable à celui du cuivre-zinc pur, nous avons vu que la

solution solide complexe est ordonnée et que le mode de croissance des précipités est le même. Toutefois la phase γ joue dans les deux cas un rôle fragilisant, de par sa grande dureté, et plus le fait qu'elle se forme avec augmentation de volume par rapport à la phase épitaxique ne peut qu'accroître les chances de ruptures *intracristallines*. Au contraire le mécanisme est différent dans le laiton considéré à 4 % d'aluminium, où théoriquement la phase γ ne devrait pas apparaître. Nous l'identifions cependant grâce aux rayons X, mais avec une morphologie très particulière, sans relation avec les « étoiles » classiques. Dans le même temps, la solution solide demeure désordonnée et la grande majorité des fractures demeure *intercristalline*.

CONCLUSION.

Les directions de croissance trouvées pour les précipités de phase γ dans le cas particulier d'un laiton allié étudié sur des échantillons de rupture sont celles qui correspondent au cas général.

Le squelette type des précipités en étoile, bien connus des métallographes, est simplement formé par l'intersection de trois axes [100] et de quatre axes [111]. Les développements dans ces quatorze directions sont équivalents au début de la croissance, dans un deuxième stade les branchements s'opèrent préférentiellement sur les axes [111] en direction [100]. Finalement les précipités volumineux ne gardent le souvenir des directions cristallines que par des protubérances selon ces mêmes orientations.

Un laiton β à 4 % d'aluminium et 33,42 % de zinc échappe à ces règles et du point de vue de l'établissement de l'ordre dans la solution solide, et du point de vue de la morphologie des précipités. Tandis que la phase β est désordonnée, les précipités γ , épitaxiques comme précédemment de la matrice, ne sont pas révélés au microscope sous leur aspect habituel. Tantôt ils n'apparaissent pas dans la matrice examinée au microscope, tantôt, par suite de traitements thermiques par-

ticuliers, des traces d'enchevêtrements confus ou nettement géométriques semblent révéler leur présence.

Ces phénomènes particuliers ont jusqu'ici échappé à une interprétation complète; bien que l'on soupçonne une interaction des dislocations avec la diffusion des lacunes on n'a pu trouver de mécanisme simple expliquant la formation de spirales, de symétrie quaternaire, sur un plan d'indice (332).

BIBLIOGRAPHIE

- BAILEY, A. R. et SAMUELS L. E. (1954). — *Metal Industr.*, G. B., 8, 143.
- BETTERTON, J. O. et HUME-ROTHERY, W. (1951-1952). — *J. Inst. Metals*, G. B., 80, 459.
- JACQUET, P. A. (1954). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 239, 1799.
- JACQUET, P. A. et WEILL, A. R. (1953). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 239, 1002.
- JACQUET, P. A. et WEILL, A. R. (1954). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 239, 1801.
- KIRKENDALL, E. O. (1942). — *Trans. A. I. M. E.*, U.S.A., 147, 104.
- KUPER, A. B., TOMIZUKA, C. T. et LAZARUS, D. (1956). — *Bull. Phys. Soc. U.S.A.*, Série II, 1, n° 3, 149.
- KRIVOGLAS, M. A. et SMIRNOV, A. A. (1955). — *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, U.R.S.S., 60, n° 3, 391.
- LEIRIS, H. DE (1950). — *Rev. Métallurg.*, Fr. 47, 19.
- LEIRIS, H. DE (1951). — *Métaux Corros. Industr.* Fr. n° 316.
- LIPSON, H. (1950). — *Progress in Metal Physics*, Butterworths Scientific Pub., Londres, 2, 1.
- MENCARELLI, E. et WEILL, A. R. (1956). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 242, 254.
- MEHL, R. F. et MARZKE, O. T. (1931). — *Trans. A. I. M. E.*, Inst. of Metals Division, U.S.A., 93, 123.
- PERRYMAN, E. C. W. (1954-1955). — *J. Inst. Metals*, G. B., 83, 369.
- RESNICK, R. et BALLUFFI, W. (1955). — *J. Metals*, U.S.A., Section II, 7, n° 9, 1004.
- SEITZ, F. (1955). — *J. Phys. Soc. Jap.* 10, n° 8, 679.
- WEILL, A. R. (1955). — *Rev. Métallurg.*, Fr., 52, 294.
- WEILL, A. R. (1956). — *Rev. Métallurg.*, Fr., 53, 111.

SUR LA PRÉSENCE DE L'ANAUXITE EN FRANCE

J. ORCEL, S. HÉNIN, S. CAILLÈRE,

Laboratoire de Minéralogie du Muséum.

Sommaire. — L'étude d'un échantillon d'argile provenant du sidérolithique de l'Indre et de la termiérite de Meyssoniais en Mercœur (Haute-Loire) a montré qu'ils renferment l'un et l'autre un minéral de type kaolinique : l'anauxite.

La termiérite, mélange d'anauxite et de montmorillonite, ne constitue donc pas une espèce.

L'anauxite est un minéral qui fut découvert et nommé par Breithaupt (1838) à Bilin en Tchécoslovaquie. Il en existe peu de gisements dans le monde, cependant les quelques échantillons connus ont fait l'objet de recherches dont les résultats ont donné lieu à des discussions du fait de leur composition assez particulière. En effet, d'après C. S. Ross et P. F. Kerr (1931) ce minéral, tout en donnant le diagramme X de la kaolinite, est caractérisé par une teneur en silice assez variable et en moyenne correspond à la formule $3\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$.

Cet excès de silice est assez difficile à placer dans la structure de la kaolinite. Certains auteurs comme J. W. Mellor (1911) avaient imaginé qu'il s'agissait d'un mélange de silice colloïdale et d'alumine.

D'après les recherches de S. B. Hendricks (1942), il semble que ce minéral soit constitué par des feuillets de kaolinite séparés de place en place par deux feuillets de silice tétraédrique inversés dont l'épaisseur est approximativement 7 Å. Ainsi, en dépit de l'excès de silice, le minéral conserve son quidistance fondamentale.

Toutefois, il n'est pas exclu qu'une certaine quantité de silice présente ne se trouve à l'état de gel et, à notre connaissance, aucune étude n'a été faite à ce sujet. D'ailleurs l'examen au microscope électronique montre que l'aspect des par-

ticules de l'anauxite est assez variable et d'après D. W. Davis et ses collaborateurs (1950) le minéral se présente sous forme de feuillets parfois légèrement plissés, ne montrant que rarement des contours hexagonaux; ces feuillets sont associés des amas globuleux d'aspect colloïdal.

Aucun gisement de cette argile n'était connu en France mais, récemment nous avons eu l'occasion d'examiner un échantillon prélevé près de Vigoux et d'autre part la termierite de Meyssonial en Mercœur, Haute-Loire. Nous pensons que, dans l'un et l'autre échantillon, nous avons pu mettre en évidence l'anauxite.

Étude de l'argile de Vigoux.

M. J. Roques a remis au laboratoire, aux fins de détermination, une argile prélevée dans des dépôts sidérolithiques à Las près de Vigoux, canton de Saint-Benoît du Sault (Indre). Il s'agit d'un minéral blanc jaunâtre très dur à cassure conchoïdale et à arêtes vives.

L'examen microscopique montre qu'il est constitué par des particules fines peu biréfringentes et qu'il est homogène. Les courbes thermiques et les diagrammes de rayons X l'apparenteraient à la kaolinite. Toutefois, une perte d'eau inférieure à la normale et une forte teneur en silice montrent qu'il ne peut s'agir d'un des minéraux de type kaolinique à l'état pur.

Nous avons alors songé à purifier le minéral par voie granulométrique. L'échantillon broyé sous l'eau dans un mortier a été mis en suspension avec le citrate d'ammoniaque. La fraction inférieure à $2\ \mu$ a été séparée par décantation, recueillie sur filtre et lavée.

L'échantillon présente encore un excès de silice, mais il ne contient plus de chaux et de magnésie. Nous lui avons alors fait subir un traitement pour enlever la silice colloïdale s'il en était besoin.

Dans ce but, l'échantillon a été mis à digérer pendant 10 heures dans une solution de carbonate de sodium à 9 %. On a dissous par ce procédé 15,95 % de SiO_2 et 0,6 % de Al_2O_3 .

Afin de déterminer le degré d'agressivité du traitement, nous l'avons appliqué à une kaolinite des Eyzies (Dordogne). On a alors extrait 1 % de SiO_2 et 1 % de Al_2O_3 .

Nous admettrons donc que l'échantillon des Las contenait 5 % de silice colloïdale, le reste des éléments dissous, soit moins de 1 % de SiO_2 , est attribuable à la corrosion du minéral.

D'ailleurs, alors que l'examen au microscope électronique de l'argile initiale montre des éléments de forme hexagonale, les éléments tubulaires et un fond de petits amas globuleux, les derniers ont disparu dans l'échantillon traité au carbonate de soude.

L'analyse du produit purifié donne alors un résultat assez voisin de ceux indiqués par C. S. Ross et P. F. Kerr (1931), pour l'anauxite de Bilin, et par W. S. Morley et W. T. Allen, pour l'anauxite de Ione (1928).

TABLEAU I

Analyses chimiques.

- (1) Anauxite de Vigoux. Argile initiale.
- (2) Anauxite Vigoux $< 2 \mu$.
- (3) Anauxite de Vigoux après extraction de la silice colloïdale.
- (4) Anauxite de Bilin.
- (5) Anauxite de Ione.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
SiO_2	58	59,2	54,7	54,32	55
Al_2O_3	27,6	27,8	34,3	29,96	31,1
FeO				2	1,1
CaO	0,8			9,32	0,01
MgO	1			0,14	0,41
Na_2O				0,37	
$\text{H}_2\text{O} \pm$...	12,1	12,1	11	12,64	12,13
	<u>100,5</u>	<u>99,1</u>	<u>100,0</u>	<u>99,75</u>	<u>100,05</u>

La composition de l'anauxite des Las après purification correspond à la formule :



qui peut s'interpréter en admettant l'existence d'une couche de silice d'épaisseur 7 Å pour 5,8 couches de kaolinite. Ces chiffres sont très voisins de ceux donnés par C. S. Ross et P. F. Kerr (1931), qui ont trouvé fréquemment des rapports de 2,7 SiO_2 pour 1 Al_2O_3 .

Les courbes thermiques différentielles et le diagramme de thermobalance se rapprochent beaucoup de ceux de l'argile de Bilin.

On constate en effet que les pertes en eau entre 400 et 800 sont très voisines pour l'anauxite de Bilin et le minéral de Las non traité (courbes I et II, fig 1).

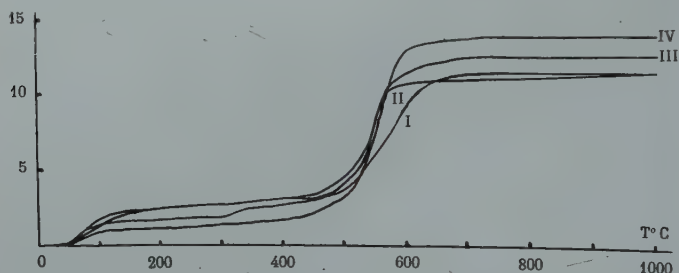


FIG. 1. — Courbes thermopondérales : en ordonnées : les pourcentages en variations de poids.

- I. — Anauxite de Bilin, Tchécoslovaquie.
- II. — Anauxite des Las près Vigoux (Indre) $< 2 \mu$.
- III. — Anauxite des Las après traitement au carbonate de soude.
- IV. — Kaolinite des Eyzies (Dordogne).

Après extraction de la silice colloïdale, ce dernier minéral voit sa perte en eau s'accroître de 1 % alors que la température de déshydratation est très voisine de celle de l'anauxite de Bilin (courbe III, fig. 1).

La différence reste cependant sensible puisque la kaolinite des Eyzies perd une quantité d'eau supérieure de 2 % à celle du minéral des Las (courbe IV, fig, 1). Ces différences sont bien entendu imputables à la présence de l'excès de silice structurale qui diminue la quantité d'eau de constitution proportionnellement à son poids.

Les courbes thermiques différentielles confirment ces déterminations, l'importance des crochets endothermiques à 500°

s'accroît quand on passe de la kaolinite des Eyzies (courbe I, fig. 1) à l'anaxite de Bilin (courbe II, fig. 2) et à l'argile des Las (courbe III, fig. 2).

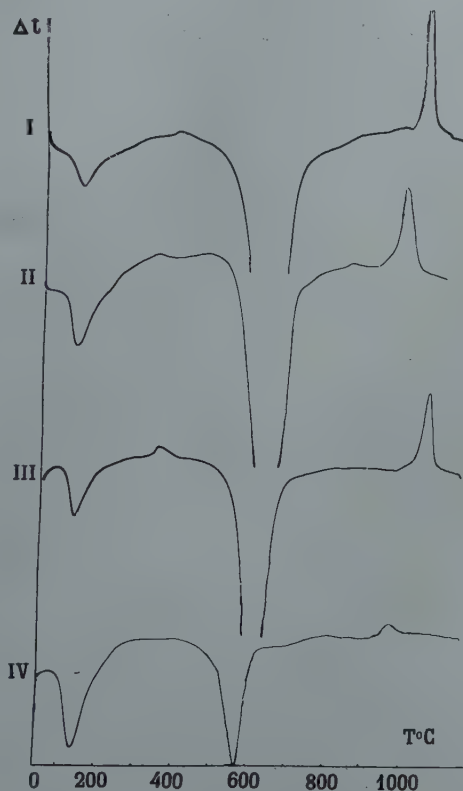


FIG. 2. — Courbes thermiques différentielles :

- I. — Kaolinite des Eyzies (Dordogne).
- II. — Anauxite de Bilin. Tchécoslovaquie.
- III. — Anauxite des Las près Vigoux (Indre).
- IV. — « Termiérite » de Meyssonial en Mercœur (Haut-Loire).

D'autre part le phénomène exothermique est sensiblement réduit pendant que la température à laquelle il se manifeste est abaissée d'une cinquantaine de degrés dans les minéraux du type anauxite. Cet effet est également imputable à l'excès de silice, car il suffit d'associer intimement de la kaolinite et de la silice colloïdale pour obtenir un résultat analogue.

Étude de la termiérîte.

En 1901, G. Friedel décrivait à une séance de la Société de Minéralogie, un minéral argileux rappelant l'halloysite par son aspect macroscopique et pour lequel il proposa le nom de termiérîte en l'honneur de son collègue et ami Pierre Termier.

L'analyse de cet échantillon rappelée dans le tableau II fait ressortir une teneur en silice importante et A. Lacroix considérait ce minéral comme un type de kaolinite hypersiliceux, détermination confirmée par l'un de nous (Orcel, 1935).

Or un examen à l'aide des rayons X effectué sur un échantillon de termiérîte du gisement originel fait apparaître le diagramme d'un minéral de type kaolinique associé à de la montmorillonite.

Cette composition ne permet pas toutefois d'expliquer l'excès de silice mis en évidence par l'analyse chimique, aussi avons-nous appliqué à une fraction de l'échantillon le traitement décrit lors de l'étude de l'argile des Las, destiné à dissoudre la silice colloïdale. Cette opération a provoqué la dissolution de 41,2 % de SiO_2 , 14 % de Fe_2O_3 et 3,8 % de Al_2O_3 . On constate ainsi la spécificité de ce traitement. Seule la silice colloïdale a été extraite, car s'il en avait été autrement et que le minéral ait été attaqué, on aurait dû constater une accumulation d'alumine, ce qui n'a pas été observé ni aux rayons X, ni par les méthodes thermiques.

Le résidu inattaqué a la composition donnée dans la colonne du tableau II, déduction faite du fer.

TABLEAU II

Analyse chimique.

(1) Termiérîte de Meyssonial en Mercœur (G. Friedel, *Bull. Sc. fr. Min.*, 1901, p. 10).

(2) Termiérîte après extraction de la silice colloïdale.

	(1)	(2)
SiO_2	78,29	66,2
Al_2O_3	15	31,5
Fe_2O_3	4,85	
CaO	1,77	1,5
MgO	0,47	0,8
	<hr/> 100,38	<hr/> 100,00

Nous pouvions alors tenter sur le produit d'évaluer les proportions relatives des minéraux kaolinique et montmorillonitique et d'en déduire leur composition chimique respective.

Soulignons les différences qui se manifestent (fig. 3) entre la courbe II correspondant au minéral privé de ses impuretés, en particulier de la silice colloïdale et la courbe I obtenue avec l'échantillon global.

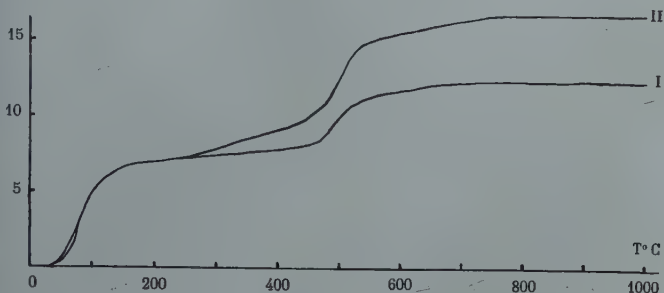


FIG. 3. — Courbes thermopondérales :

- I. — Termiérîte de Meyssonial en Mercœur, telle quelle.
- II. — Après traitement au carbonate de soude.

La perte en eau hygroscopique des deux produits est exactement la même, par contre la quantité d'eau de constitution correspond à 50 % environ de celle du minéral purifié.

Enfin, la courbe d'analyse thermique (courbe IV, fig. 2) tout en présentant les mêmes caractères que celles de l'anauxite et du minéral des Las, possède néanmoins des accidents beaucoup moins marqués, ce que l'on peut également imputer à la dilution du minéral par les impuretés, silice colloïdale et montmorillonite. La présence de cette dernière est d'ailleurs révélée par le développement de l'accident endothermique à basse température.

La courbe de déshydratation effectuée à l'aide de la thermobalance Chèvenard fait apparaître à partir de 450° une perte de poids de 7,8 % représentant l'eau structurale des minéraux constituant l'échantillon global.

Notons également qu'on observe une perte de poids de 1,2 % entre 250° et 350°, attribuable à des hydroxydes. Enfin, de

0 à 250°, une perte de poids de 7,3 % représente l'eau hygroscopique.

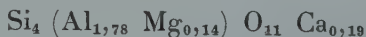
En admettant 13,8 % d'eau de constitution pour la kaolinite et 3,8 % pour la montmorillonite, on trouve que l'échantillon doit contenir respectivement 40 et 60 % de ces minéraux.

D'autre part, on peut attribuer à la goethite la perte d'eau un peu supérieure à 1 % se manifestant entre 250° et 350°, ce qui absorbe pratiquement tout le fer mis en évidence par l'analyse et c'est la raison pour laquelle cet élément ne figure pas dans la colonne 2.

Si des éléments restants on retire la silice et l'alumine nécessaires à la constitution de 40 % de kaolinite, le reste devrait correspondre à la formule d'une montmorillonite. Or si on essaie de calculer cette formule on constate qu'il y a trop de silice. Il est difficile d'admettre que celle-ci soit sous forme colloïdale, car si on prolonge le traitement au carbonate de soude, les minéraux se décomposent. De plus il n'a pas été possible de mettre le quartz en évidence.

La silice doit donc appartenir à la structure d'un minéral et il est logique de supposer qu'elle est dissimulée entre les feuillets de la kaolinite qui devient ainsi une anauxite.

Ajoutons, pour terminer que la formule structurale de la montmorillonite déshydratée, calculée sans déficit de silice, donc avec la teneur maximum de cet élément, devient approximativement :



En tenant compte de la silice non utilisée on arrive pour l'anauxite à la formule équivalente suivante



teneur en silice un peu élevée mais encore comparable à certaines valeurs citées dans la littérature.

L'examen au microscope électronique de la termiérte montre la présence de la montmorillonite associée à des hexagones de 300 Å environ et d'une épaisseur de 50 Å. Les particules observées donnent l'impression de représenter une évolution con-

tinue allant de la kaolinite altérée à la montmorillonite. Cet aspect de la kaolinite altérée se rapprocherait de l'anaxite.

Conclusion.

Bien que nous n'ayons pas trouvé le minéral à l'état pur, il semble qu'il existe en France des gisements d'anaxite. Celle-ci s'est toujours présentée associée à de la silice colloïdale. Ce fait n'est pas surprenant, car la genèse d'un minéral aussi siliceux implique l'existence d'un milieu particulièrement riche en cet élément.

Au point de vue des conditions de gisement, il ne paraît pas y avoir une spécificité bien nette ; au Las l'échantillon a été prélevé dans une formation sédimentaire du sidérolithique et la « termiérîte » a été recueillie au contraire dans la mine d'antimoine de Meyssonial en Mercœur, gîte d'origine hydrothermale.

La termiérîte apparaît donc comme constituée par un mélange de silice colloïdale de montmorillonite et d'un minéral de la famille de la kaolinite qui est probablement l'anaxite. Ce terme doit donc disparaître de la nomenclature.

(*) Nous devons à l'obligeance de M^{me} A. OBERLIN MATHIEU SICAUD les examens au microscope électronique et nous tenons à lui exprimer notre gratitude.

BIBLIOGRAPHIE

- BREITHAÜPT, A. (1938). — *J. prakt. Chem.*, Dtsch., 15, 325.
 CAILLÈRE, S., HÉNIN, S. et ESQUEVIN, J. (1953). — *C. R. 78^e Congr. Soc. Sav.*, 193.
 DAVIS, L. W., ROCHOW, T. G., ROVE, F. G., FULLER, M. S. et HAMILTON, P. K. (1950). — *American Petroleum Institute Project 49*, Columbia University, n° 9.
 FRIEDEL, G. (1901). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 24, 7.
 HENDRICKS, S. B. (1942). — *J. Geol.*, U.S.A., 1 n° 3, 276.
 MELLOR, J. W. (1911). — *Trans. brit. ceram. Soc.*, 11, 94.
 MORLEY, W. S. et ALLEN, W. T. (1928). — *Amer. Mineral.*, 13, 145.
 ORGEL, J. (1935). — *C. R. Congr. inter. Mines Métal. Géol. Appl.*, 1, 359.
 ROSS, C. S. et KERR, P. F. (1931). — *U. S. Geol. Surv.*, Prof. Papers, 165 E, 151.

MOBILITÉ DES IONS ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX DANS LES FELDSPATHS

PAR J. WYART ET G. SABATIER,

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Sorbonne, Paris.

Sommaire. — Au contact de solutions salines, à des températures supérieures à 350° C, les feldspaths donnent des réactions d'échange d'ions analogues à celles des zéolithes. L'étude de la composition des feldspaths alcalins en équilibre avec des solutions mixtes NaCl-KCl, à 500° C, permet de déterminer le domaine de stabilité des phases albite et orthose en fonction des concentrations relatives des deux sels. Les deux phases albite et orthose ne coexistent en association microperthitique, qu'au contact de solutions pour lesquelles le rapport des concentrations Na/K est voisin de 6 ; les phases albite et orthose pures apparaissent respectivement pour des solutions plus ou moins riches en sodium. La mesure de la vitesse des réactions permet d'atteindre le coefficient de diffusion du couple Na-K dans les cristaux de feldspaths (8.10^{-10} cm² sec⁻¹ à 500° C dans le microcline). On en déduit des vitesses de diffusion trop petites pour que l'on puisse expliquer, par ce mécanisme, d'importants mouvements d'ions alcalins au sein de l'écorce terrestre.

Bien que les feldspaths possèdent une structure en « éponge » assez voisine des zéolithes, ils ne se prêtent pas, à température ambiante, à des réactions d'échange d'ions au contact de solutions salines. Mais on pouvait penser qu'en élevant la température de telles réactions deviendraient possibles.

C'est ce que montre l'expérience suivante : 100 mg. d'orthose en poudre fine (100 μ) sont mis en contact, dans un petit autoclave, avec 10 cm³ d'une solution de NaCl à 10 g. par litre (1). Au bout de 24 heures, à 500° C, l'orthose est con-

(1) *Remarque.* Dans toutes les expériences, les solutions salines ont été employées à densité constante, égale à 0.375. Dans le domaine de température étudié, il y correspond des pressions de quelques centaines de bars, 650 bars, par exemple, à 500° C.

vertie en albite, comme le montre un diffractogramme de rayons X (fig. 1 *a* et *b*). De plus, tout le potassium de l'orthose se retrouve dans la solution.

De nombreuses réactions de ce type ont été obtenues en suivant la même technique. Dans les feldspaths alcalins, Na^+ ,

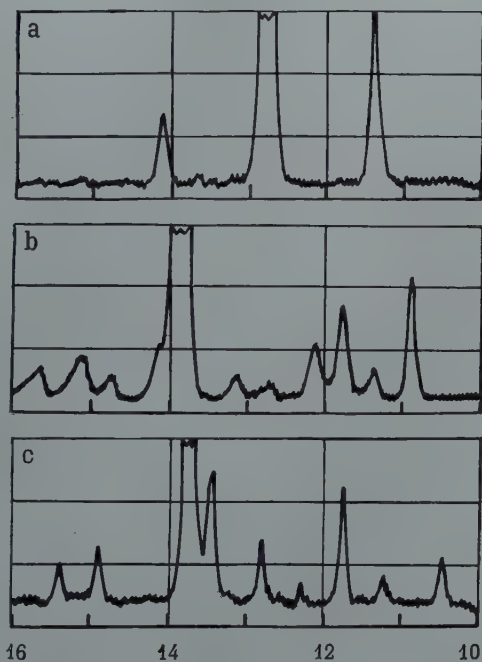


Fig. 1. — Diffractogrammes de rayons X entre 10 et 16° θ d'un feldspath-Li : (a) et d'albite haute-température (b) obtenus par échange d'ions à partir d'orthose (c).

K^+ et Li^+ s'échangent mutuellement; il est également possible d'y remplacer deux ions alcalins par un ion alcalino-terreux divalent comme Ca^{++} . Dans l'anorthite on ne peut substituer au calcium des ions alcalins puisqu'il faudrait remplacer chaque Ca^{++} par deux ions alcalins, et qu'il n'y a pas place dans la structure pour les loger; l'expérience montre bien qu'il n'y a pas de réaction entre l'anorthite et, par exemple, une solution de NaCl . Mais le remplacement d'un

Ca^{++} par un autre ion divalent comme Ba^{++} est, a priori possible, et effectivement observé.

Si la substitution intéresse des ions ne différant pas trop par la taille, ce qui est le cas des ions précédents, à l'exception de Li, la réaction se produit sans destruction de l'édifice cristallin. Le nouveau cristal conserve la forme de l'ancien. L'arête a [100], de période voisine de 8 Å, parallèle aux chaînes que l'on distingue dans la structure des feldspaths, conserve dans le nouveau cristal, sa direction primitive.

Lorsque Li remplace Na ou K dans l'albite ou l'orthose, le feldspath-Li formé conserve encore la forme du cristal initial; mais on se trouve, en réalité, devant un assemblage polycristallin très fin, et le diffractogramme de rayons X n'a plus de traits communs avec ceux des autres feldspaths (fig. 4 c).

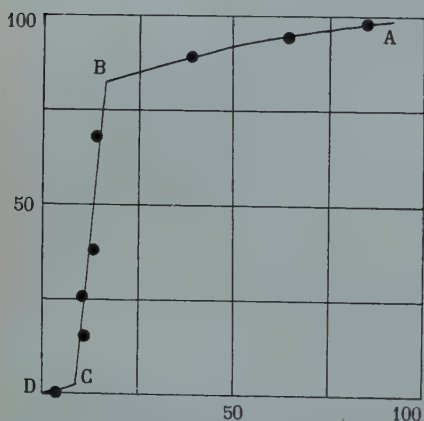


FIG. 2. — Composition de cristaux d'orthose en équilibre, à 500°C, avec une solution mixte NaCl-KCl.

En ordonnées : proportion $\text{K}/(\text{K} + \text{Na})$ solide.

En abscisses : proportion $\text{K}/(\text{K} + \text{Na})$ solution.

Les structures de l'albite et de l'orthose ne s'accroissent pas, sans changement profond, d'un ion aussi petit que Li.

Les réactions d'échange sont complètes si l'orthose opère en présence d'un excès de réactif; mais, en général, on observe un équilibre, la composition du cristal étant fonction du rapport des concentrations des deux ions en présence dans la solution. Cet équilibre a été étudié dans le cas du couple Na-K qui présente un intérêt géochimique.

Les résultats d'essais, à 500°C, où le potassium de l'orthose est progressivement chassé par des solutions de concentrations croissantes en sodium, ont servi à construire la fig. 2. On lit en ordonnée le rapport $\text{K}/(\text{K} + \text{Na})$ dans le solide, en

fonction du même rapport dans la solution, porté en abscisse: La courbe se décompose en trois parties AB, BC, CD. La partie AB correspond à une phase ayant la structure de l'orthose admettant en solution solide une quantité croissante de sodium lorsque cet ion devient plus abondant dans la solution. CD correspond à une phase ayant la structure de l'albite (de haute température d'ailleurs) et admettant en solution solide une petite quantité de potassium; cette phase n'est stable que dans des solutions très riches en sodium. La forme exacte de cette partie de la courbe est incertaine par suite de difficultés analytiques dans le dosage des alcalis; le tracé figuré est largement hypothétique. BC correspond à la coexistence de deux phases albite et orthose, associées à la façon d'une microperthite, et en équilibre avec une solution de composition à peu près constante. Les résultats sont analogues si l'on part de microcline ou d'albite.

Ces courbes fournissent une nouvelle preuve de l'immiscibilité, à basse température, des feldspaths sodi-potassiques, établie définitivement, il y a quelques années, par Bowen et Tuttle (1930). On voit de plus que la phase potassique est encore stable en présence d'un grand excès de sodium dans la solution (plus de 3 Na pour 1 K). Il est probable que c'est la raison pour laquelle les feldspaths potassiques sont plus abondants dans la nature que l'albite, bien que les solutions circulant dans l'écorce terrestre soient en général beaucoup plus riches en sodium qu'en potassium.

La vitesse de ces réactions est sous la dépendance du cheminement des ions dans le solide, ce que l'on montre en faisant varier la taille des cristaux soumis aux essais. Des mesures effectuées, de cette façon, avec le microcline, dans le cas du couple Na-K, ont donné les coefficients de diffusion suivants :

à 420° C.	$D = 4.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$
500	$8 \cdot 10^{-10}$
570	$2.5 \cdot 10^{-9}$

L'énergie d'activation correspondante est de 21 Kcal par ion-gramme. Ces valeurs ne s'écartent pas, quant à l'ordre

de grandeur des chiffres cités dans la littérature pour des cristallinités ioniques simples (Barrer, 1941).

Ces expériences nous permettent de mieux comprendre les conditions de gisement des feldspaths, en particulier les associations à orientation commune de feldspaths de types différents, dont on connaît d'innombrables exemples. On a vu également comment on peut interpréter la fréquence des feldspaths potassiques par rapport à l'albite. Enfin nous voyons comment des migrations d'ions alcalins peuvent se produire facilement sur de courtes distances par diffusion intra-cristalline. Mais la faible valeur des coefficients de diffusion donnés plus haut exclut ce mécanisme dans le cas de migrations se produisant à grande distance dans l'écorce terrestre. Portons, en effet, dans la formule d'Einstein $\Delta^2 = 2Dt$ (Δ déplacement quadratique moyen d'une particule, de coefficient de diffusion D pendant un temps t) un coefficient de diffusion égal à 10^{-9} cm² sec⁻¹ correspondant, dans les expériences citées plus haut, à une température voisine de 500° C. Pour atteindre un déplacement quadratique moyen de 100 mètres, ce qui est peu, à l'échelle géologique, il nous faudra $5 \cdot 10^{16}$ secondes, soit près de 2 milliards d'années, c'est-à-dire sensiblement toute la durée de l'histoire de la terre.

BIBLIOGRAPHIE

- BARRER (1941). — *Diffusion in and through solids*, Cambridge, p. 274.
BOWEN et TUTTLE (1950). — *J. Geol. U.S.A.*, 58, 497.
-

ÉTUDE PAR AUTORADIOGRAPHIE DE LA RÉPARTITION DES CENDRES DE CHARBONS ACTIVES

PAR B. ALPERN ET A. QUESSON,

Ingénieurs au Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France
à Verneuil (Oise).

Sommaire. — Les auteurs appliquent les méthodes d'autoradiographie à l'étude de la répartition des cendres des charbons. Des plaquettes de charbon polies sont activées à la pile de Châtillon et appliquées ensuite sur une émulsion photographique.

La méthode est particulièrement intéressante pour suivre la répartition des cendres végétales intrinsèques, invisibles au microscope optique.

On a pu ainsi constater que les fragments végétaux autonomes ne contiennent que peu de cendres et que celles-ci sont principalement concentrées dans le ciment d'origine organique qui les entoure.

On sait que les particules ionisantes, émises par les éléments radioactifs, impressionnent directement les émulsions photographiques. Cette propriété permet de localiser les radioéléments naturels ou artificiels dispersés sur une surface. On maintient la surface à étudier en contact étroit avec un film photographique pendant un certain temps, fonction de l'intensité du rayonnement émis. Après développement, les zones de la plaque photographique impressionnées par le rayonnement apparaissent en noir et l'on obtient ainsi une image de la répartition des radioéléments.

Il était séduisant d'appliquer cette méthode à l'étude de la répartition des cendres ⁽¹⁾ des charbons. On trouve en effet dans les charbons des cendres minérales sous des formes diverses. Elles sont généralement divisées en :

- A) *Cendres primaires* : 1. Cendres végétales intrinsèques ;
- 2. Substances syngénétiques concrétionnées (pyrite..., etc.) ;
- 3. Substances détritiques (argile, quartz... etc.).

(1) Nous utilisons le terme de cendre comme synonyme de minéral.

B) *Cendres secondaires* : Remplissage des fentes, fissures, cavités... etc., fait postérieurement au dépôt.

Mais la division qui nous intéresse le plus dans ce travail est celle qui sépare les cendres selon qu'elles sont visibles non au microscope optique, les secondes pouvant en effet être décelées par l'autoradiographie.

C'est donc au problème de la répartition des cendres primaires intrinsèques surtout d'origine végétale que nous nous sommes principalement intéressés dans ce travail.

I. — Méthodes de préparation et d'étude.

Si l'on irradie à la pile atomique une plaquette de charbon les éléments : carbone, oxygène, hydrogène, azote, constituant la manière organique, ne s'activent pratiquement pas. Par contre, les matières minérales : aluminium, silicium, soufre, sodium, fer..., etc., s'activent en fonction de leur section efficace et de leur période.

Le tableau I indique, pour les éléments principaux que l'on rencontre dans les matières minérales des charbons, l'activité spécifique obtenue par irradiation.

Comme la pose sur la plaque photographique a été faite 79 jours après la fin de l'irradiation il est facile de voir d'après le tableau I que seuls les éléments de période longue sont encore décelables. On peut compter très approximativement qu'un élément n'apparaît plus au bout d'un temps égal à 40 fois sa période.

Étant donné qu'un microcurie émet 2.10^6 radiations par minute dans l'espace et qu'en pratique, une centaine de coups par minute suffisent pour impressionner la plaque, il en résulte qu'on peut déceler le 10^{-3} mg. pour des éléments qui s'irradient moyennement comme le soufre. La méthode est donc très sensible. Mais pour qu'elle présente de l'intérêt il faut que son pouvoir de résolution soit en rapport avec l'hétérogénéité de la surface à explorer. Les particules ionisantes noircissent en effet une petite zone correspondant à leur parcours dans l'émulsion. Le pouvoir de résolution dépend de l'énergie

de la radiation, de l'épaisseur de l'émulsion et de l'épaisseur de la coupe à auto-radiographier.

TABLEAU I

Activité des principaux éléments des charbons après irradiation d'un mois à la pile atomique.

ÉLÉMENTS	PÉRIODE	ACTIVITÉ PAR g ÉLÉMENT IRRADIÉ, EN MICROCURIES	ÉNERGIE DU RAYONNEMENT BÉTA EN MEV.	ÉNERGIE DU RAYONNEMENT GAMMA EN MEV.
^{31}Si	2,62 h	210 μc	1,8	0
^{56}Mn	2,58 h	350 $10^3 \mu\text{c}$	0,75-1,04 2,8	0,82-1,77 2,06
^{42}K	12,4 h	2,8 $10^3 \mu\text{c}$	3,58-2,04	1,51
^{24}Na	15,06 h	1,6 $10^3 \mu\text{c}$	1,39	2,76-1,38
^{59}Fe	45,1 j	26 μc	0,46-0,26	1,1-1,3
^{35}S	87,1 j	110 μc	0,166	
^{45}Ca	152 j	60 μc	0,25	
D'autres éléments se rencontrent en plus faible proportion mais s'activent fortement.				
^{124}Sn	27,5 h	1 $10^3 \mu\text{c}$	0,38	
^{69}Zn	13,8 h	4,6 $10^3 \mu\text{c}$	0,897	0,44
^{64}Cu	12,8 h	68 $10^3 \mu\text{c}$	0,57 0,65	1,34
^{72}Ga	14,3 h	31 $10^3 \mu\text{c}$	0,6 à 3	0,6 à 2,5
^{71}Ge	11,4 j	11,5 $10^3 \mu\text{c}$		rayonnement X
^{76}As	26,8 h	90 $10^3 \mu\text{c}$	1,29 à 3 Mev.	0,55 à 1,7

Nous nous sommes servis de film Gevaert Dentus rapide, dont l'épaisseur est de 20 microns; nous avons aussi utilisé des plaques nucléaires Ilford G5 de 25 microns d'épaisseur.

Nous avons irradié deux types de plaques polies de charbon lorrain, l'une prélevée dans un bloc de charbon de La Houve, de 1 mm. d'épaisseur environ, l'autre prélevée dans un charbon de Sainte-Fontaine de 1 à 2 dixièmes de mm.

Dans ces conditions, le pouvoir de séparation est d'une à deux dizaines de microns.

La durée d'irradiation a été de 279 heures (La Houve) et

240 heures (Sainte-Fontaine), sous un flux moyen de 2.10 neutrons/seconde/cm².

Notons pour terminer ce chapitre que d'autres méthodes d'observation des cendres végétales « in situ » sont possibles notamment par microradiographie aux rayons X. J. B. Nelson (1953).

II. — Étude pétrographique des plaquettes.

A. — Charbon de La Houve.

Ce charbon est un flambant sec de Lorraine à 41 % de matières volatiles. La plaquette étudiée avait été choisie pour sa microstratification assez régulière (fig. 1) et le gros lit de vase train bien visible même à l'œil nu qui la traverse de part en part suivant sa largeur. La nature pétrographique précise de différents lits est portée sur la figure 2.

L'examen de cette figure montre immédiatement que cette plaquette est formée principalement d'une série de lits de ténacité



FIG. 1. — Macrophotographie de la plaquette n° 1. (Charbon de la Houve) Microscope Reichert. Obj. 100 mm. G = 3,5; la longueur du trait indiqué en bas de la figure représente 1 cm.

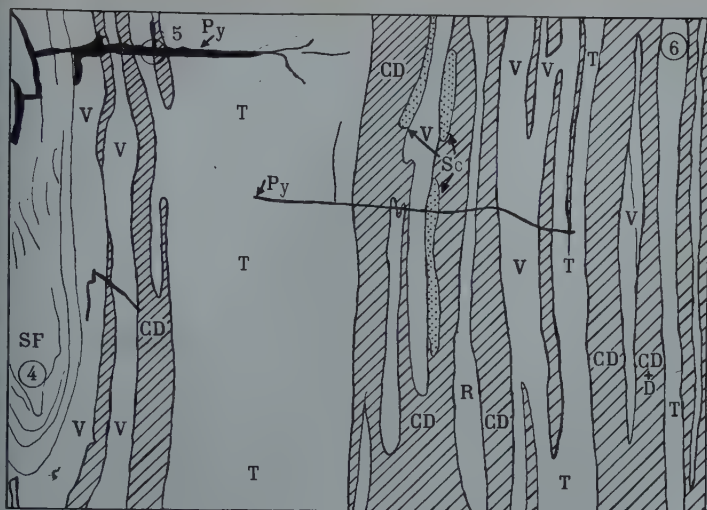


FIG. 2. — Composition pétrographique de la plaquette n° 1 (fig. 1).

V = vitrinite (collinite ?); T = télinite; SF = semifusinite; Sc = sclérotinite; R = résinite; CD = clarodurite; D = durite; Py = pyrite.



FIG. 3. — Autoradiographie de la plaquette n° 1. (Charbon de La Houve).
Durée d'irradiation à la pile atomique 279 heures. Exposition 117 heures.
Début de l'exposition 79 jours après l'irradiation. Film Gevaert rapide.

nite, clarodurite et vitrite⁽¹⁾ recoupés transversalement par de fissures remplies de pyrite. Ces fissures envoient quelques ramifications suivant la stratification qui sont également minéralisées. Les photos de la planche ci-après montrent les aspects de ces principaux constituants de la plaquette. L'emplacement de chaque photographie est marqué sur la figure 2 par un chiffre (4 à 6).

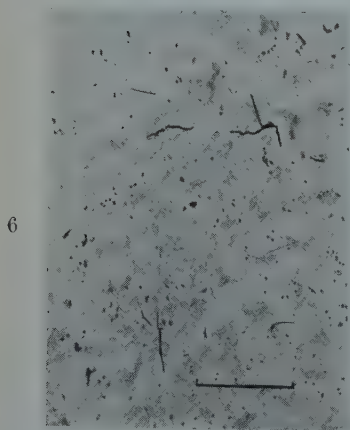
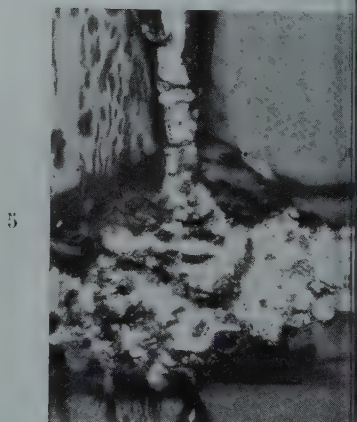
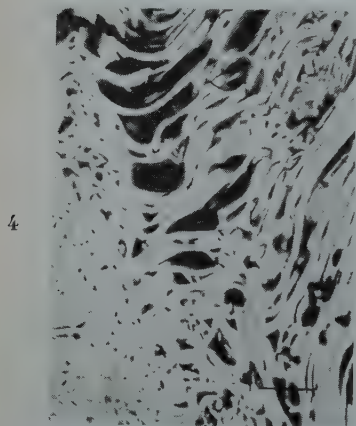


FIG. 4. — Semifusinite. Reichert, Obj. 15 \times à sec, G=75.

FIG. 5. — Grosse fissure minéralisée (pyrite) avec ramification selon la stratification Reichert, Obj. 15 \times à sec, G=75.

FIG. 6. — Télinite résineuse structure cellulaire bien visible grâce à la résine. Leitz, Obj. 8 mm, immersion, G=125.

Échelle : La longueur du trait indiqué en bas, à droite de ces figures 4, 5, 6 représente 0,1 mm.

(1) Voir le tableau de nomenclature ci-après. On pourra se reporter pour plus de précision à B. ALPERN et NOMARSKI (1954).

MICROSCOPIQUE			MACROSCOPIQUE	
Constituants élémentaires ou <i>Macéraux</i> (suffixe « inite »)	Groupes de macéraux analogues	Mélanges de macéraux en lits microscopiques ou <i>Microolithotypes</i> (suffixe « ite »)	Composition macérale des microolithotypes	Lits visibles à l'œil nu ou <i>Lithotypes</i> (suffixe « ain »)
Collinite Télinite	VITRINITE (V)	Vitrite	V	Vitrain ou lit brillant
Sporinite (spores) Cutinite (cuticules) Alginite (algues) Résinite (résines-cires)	EXINITE (E)	Vitrinertite Clarite Duro-clarite Claro-durite	V + I V + E V + E + I V + I + E	Clarain ou lit semi-brillant
Fusinite Semifusinite Sclérotinite Micrinite	INERTINITE (I)	Durite Fusite	I + E I (sauf micrinite)	Durain ou lit mat Fusain ou lit fibreux

(D'après un projet de la Commission Internationale de Pétrographie des Charbons.)

L'examen du calque de la macrophotographie pétrographique et celui de l'autoradiographie d'ensemble prise au même grossissement permettent de faire les constatations suivantes :

a) L'autoradiographie restitue fidèlement la microstratification de la plaquette.

b) Comme on pouvait s'y attendre, ce sont évidemment les filonnets de pyrite qui donnent les irradiations les plus fortes. Ce point est d'ailleurs secondaire et ne constituait pas le but de ce travail qui porte essentiellement sur les cendres primaires.

c) Ce sont la télinite, la vitrinite et la semifusinite qui donnent les activités les plus faibles.

d) Ce sont les clarodurites qui donnent les activités les plus fortes, compte tenu des minéralisations secondaires.

B. — *Charbon de Sainte-Fontaine.*

Ce charbon est un gras B de Lorraine à 37 % de matières volatiles. La plaquette choisie est principalement caractérisée



FIG. 7. — Macrophotographie de la plaquette n° 2. (Charbon de Sainte-Fontaine) Microscope Reichert. Obj. 100 mm. G=12. La longueur du trait indiqué en bas de la figure représente 1 mm.

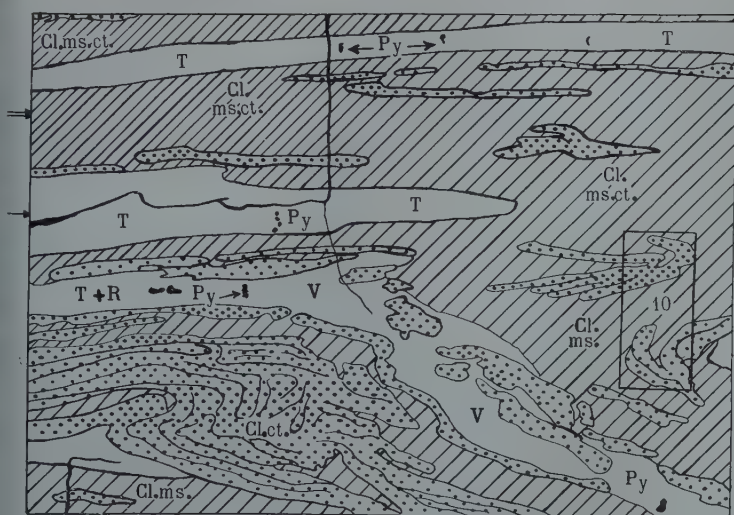


FIG. 8. — Composition pétrographique de la plaquette n° 2 (fig. 7).
Cl = clarite ; ms = microscopes ; ct = cuticules.

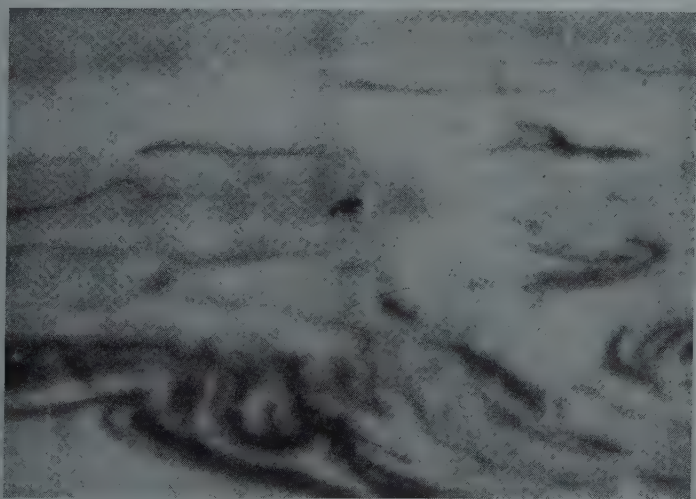


FIG. 9. — Autoradiographie de la plaquette n° 2. (Charbon de Sainte-Fontaine). Durée d'irradiation à la pile atomique 240 heures. Exposition 48 heures. Début de l'exposition 79 jours après l'irradiation. Film Gevaert rapide.

par une accumulation de grosses cuticules. La composition pétrographique est dans l'ensemble assez différente de la précédente.

La figure 8 en donne le détail.

La plaquette étudiée est essentiellement formée d'une clarite à microspores et cuticules.

Les cuticules sont très épaisses, elles sont alors visibles sur la macrophotographie, soit fines ou très fines. Il est probable qu'il existe également quelques mégaspores. Les microspores sont également fines, la micrinite est très peu abondante, les clarites sont donc des clarites vraies ($I < 5\%$) à forte teneur en V.

Un montage de 3 microphotographies (figure 10) en immersion d'huile montre quelques aspects caractéristiques de cette plaquette. Leur position est marquée par un cadre numéroté 10 sur la figure 8.

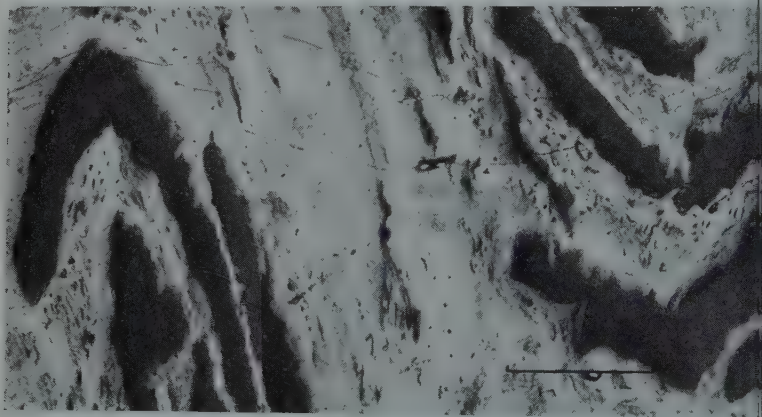


FIG. 10. — Montage de trois vues montrant à faible grossissement l'aspect des grosses cuticules. Reichert. Objectif Nomarski à immersion $\times 7,5$, $G=37$. La longueur du trait indiqué en bas de la figure représente 0,5 mm.

La comparaison systématique de la plaquette et de son autoradiographie permet de faire les constatations suivantes :

1. — Comme dans le cas précédent et bien que beaucoup plus irrégulière la microstratification est restituée. Noton

que cette fois il ne s'agit plus seulement d'une alternance de lits hétérogènes (microlithotypes) mais d'une accumulation de macéraux (constituants fondamentaux élémentaires).

2. — Ce sont les cuticules qui ont l'activité la plus basse dans cette plaquette.

3. — C'est ensuite le lit de télinite longitudinal (marqué d'une flèche) qui se termine en lentille et qui est parcouru par une fissure en baïonnette donc le tracé visible en noir sur l'autoradiographie prouve qu'elle n'est pas minéralisée.

4. — Le lit le plus actif, donc le plus minéralisé, est cette fois encore la large bande de clarite à microspores et cuticules (marquée de deux flèches sur le calque).

5. — Les fissures de cette plaquette ne sont pas minéralisées et apparaissent donc en noir.

III. — Résultats d'ensemble et discussion.

Il ressort de l'ensemble des résultats précédents que :

1. *Ce sont les macéraux homogènes qui contiennent le moins de cendres végétales intrinsèques.* Nous l'avons constaté sur les cuticules, la télénite, la semifusinite. Nous prenons bien entendu le cas des macéraux dont les cavités ne sont pas remplies par des minéralisations secondaires.

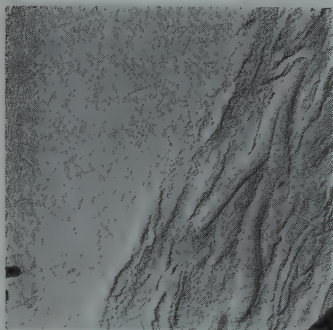
Remarquons à ce propos qu'il est normal que la semifusinite et la télénite contiennent peu de cendres d'origine végétale puisque ces macéraux proviennent du bois et que l'on sait que dans les plantes c'est dans les tissus ligneux du bois qu'il y a le moins de cendres (0,14 % pour le pin sylvestre).

Par contre on sait également que c'est dans les feuilles qu'il y en a le plus (5,59 % dans les aiguilles du pin). D'après Goldschmidt (1944) les minéraux rares sont mis en solution dans les eaux du sol par lessivage fractionné, ces eaux circulent dans les plantes puis déposent les corps en solution à l'endroit où s'effectue l'évaporation la plus intense, c'est-à-dire dans les feuilles, où ces éléments se trouvent ainsi concentrés. Nous constatons par l'autoradiographie que ces cendres ne sont pas dans cette portion de l'épiderme cutinisé des feuilles

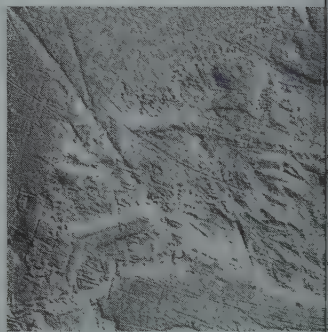
qu'on appelle cuticules et qu'elles ont donc été libérées après la destruction des tissus internes surtout cellulodiques de la feuille.

2. Ce sont les *microlithotypes hétérogènes*, notamment la clarodurite, qui contiennent le plus de cendres. Comme les spores se comportent probablement de la même manière que les cuticules, et que les fragments de fusinite et de semifusinite n'ont pas d'activité il reste par différence que *les cendres fondamentales sont dispersées dans la collinite* qui englobe les fragments végétaux à la manière d'un ciment.

Il en résulte que cette collinite qui était assimilée à un gé colloïdal est plus précisément *un agglomérat de particules hétérogènes d'origine essentiellement végétale d'une part, et minérale d'autre part* jouant le rôle de ciment par rapport aux débris végétaux figurés (spores, fusinite..., etc.). Cette observation n'est évidemment valable pour l'instant que pour les charbons étudiés.



11. $G = 3.500$.



12. $G = 1.500$.

FIG. 11 et 12. — *Photomicrographies électroniques.*

Microscope électronique Philips; Première réplique : Aluminium; Seconde réplique : Carbone; Ombrage 10°; Or-palladium; Charbon : Sainte-Fontaine.

La granulation fine est généralisée autour des fragments végétaux. Elle cesse brusquement lorsque l'on passe à la télinite, aux cuticules et aux autres fragments végétaux homogènes⁽¹⁾.

(1) Pour plus de détails voir B. Alpern, S. Pregermain (1956).

Nous avons d'ailleurs obtenu une confirmation de ce fait par l'observation au microscope électronique de répliques de surfaces de charbons polis.

Les nombreux clichés obtenus montrent que la plupart des clarites et surtout des clarodurites sont constituées par un ciment d'aspect nettement granulaire. La taille des granules est de l'ordre d'environ 0,1 micron (figures 11 et 12).

Discussion.

Nous envisagerons simplement deux objections :

1. L'activité pourrait en partie être due *aux abrasifs utilisés pour le polissage* et restés dans les fissures et cavités.

S'il en était ainsi on observerait une nette prédominance des lits fracturés et des corps à structure cellulaire, or nous avons justement constaté le contraire et c'est la clarodurite qui est la moins fissurée qui est la plus active.

2. Les différences d'activité ne sont pas dues à des différences de répartition mais à des différences de nature des cendres.

Pour lever cette objection nous avons divisé la plaquette n° 1 suivant sa longueur en 4 fragments de composition pétrographique nettement différente et nous avons fait effectuer l'analyse spectrographique au laboratoire de spectrographie du Cerchar (M. Monnot).

TABLEAU III

Composition spectrographique des cendres.

Morceau	Si	Al	Fe	Mg	Ce	B	Cr
1	++	++	+	+	++	+	0
2	+	+	+	+	+	+	0
3	++	+++	++	traces	+++	+	0
4	+	traces	+++	+	+++	+	+

On constate d'après ce tableau (où le nombre de croix est proportionnel à l'abondance des éléments) que les variations sont beaucoup plus quantitatives que qualitatives.

Cependant pour d'autres charbons une différence qualitative est certainement possible.

Ainsi U. Otte (1953) put établir par la spectrographie que Ge, Ga, Be, V, Ni, Zr, Cr étaient concentrés sélectivement dans la vitrite et la clarite.

Donc comme l'auteur le signale dans la « vitrinitische grundmasse » qui leur est commune, ce ciment vitrinitique n'étant autre à notre avis que la collinite.

Il est donc très vraisemblable que les cendres primaires d'origine végétale sont principalement concentrées dans le ciment des lits à composition macérale hétérogène (clarite-clarodurite) qui sont très fréquents dans toutes les houilles. Ces cendres sont évidemment inexpugnables du charbon et on les retrouvera même dans les charbons les plus purs.

Conclusion.

L'étude de la répartition dans le charbon des cendres primaires d'origine principalement végétale au moyen de l'autoradiographie après activation à la pile atomique nous a permis de constater que les fragments végétaux ne contenaient que peu de cendres et que celles-ci étaient principalement concentrées dans le macéral du groupe de la vitrinite nommé collinite. Ces résultats joints à ceux de la microscopie électronique conduisent à attribuer à ce ciment (tout au moins pour les charbons étudiés) une nature granulaire très fine et une composition hétérogène.

Cette constatation montre qu'il est de moins en moins logique, de mettre dans le même groupe dit « de la vitrinite » :

— d'une part *la collinite, ciment des débris végétaux* dans les lits hétérogènes,

— d'autre part, *la télinite, fragment de bois* très évolué à structure encore apparente.

L'étude de la répartition et de la nature des minéraux dans les houilles se poursuit, à la fois pour d'autres microlitho-

types, notamment les durites, et pour d'autres catégories de charbons humiques et sapropéliques.

BIBLIOGRAPHIE

- ALPERN, B. et NOMARSKI, G. (1954). — *Bull. Soc. franç. Miné. Crist.*, 77, 905.
- ALPERN, B. et PRÉGERMAIN, S. (1956). — *Bull. Micr. appl. Fr.*
- GOLDSCHMIDT, W. M. (1944). — *Coal Research.*, 5.
- NELSON, J. B. (1953). — *B.C.U.R.A., Monthly Bulletin*, 17, n° 2, 41.
- OTTE, U. (1953). — *Chemie der Erde* (G. LINCK, F. HEIDE) V.E.B. Gustav Fischer Verlag Jena, p. 240.
-

SORPTION DE MOLÉCULES ORGANIQUES AZOTÉES PAR LA MONTMORILLONITE. ÉTUDE DU MÉCANISME

PAR A. HAXAIRE ET J.-M. BLOCH,
Faculté de Pharmacie, Nancy.

Sommaire. — La fixation d'amines et de colorants par la montmorillonite semble se faire grâce à deux mécanismes simultanés. L'échange des bases s'accompagne d'une « adsorption » interlamellaire. Ce dernier phénomène est en rapport avec la planéité de la molécule azotée ; pourrait correspondre à un transfert d'électrons du corps organique sur le feuillet argileux.

La fixation d'amines, de colorants, de protéines, d'alcaloïdes par les minéraux argileux tels que la montmorillonite et la nontronite, est un phénomène bien connu depuis les travaux de Albeata (1932), Ensminger (1941), Gieseking (1939), Hendricks (1941), Jordan (1949), Ormancey (1948), Slabaugh (1951), Talib-Udeen (1955). Lorsqu'on parcourt la bibliographie, on ne peut qu'être frappé de la diversité des résultats obtenus, et des conclusions auxquelles parviennent les auteurs : certains de ces composés azotés se fixent en quantité notable et, semble-t-il, irréversiblement, d'autres en quantité faible et de façon labile. Tantôt on parvient difficilement à atteindre la capacité d'échange ionique du minéral argileux, tantôt on dépasse très largement cette valeur. Certains auteurs, de plus, cherchent à identifier les minéraux argileux en déterminant le taux de colorant fixé par l'argile, dans des conditions souvent mal définies.

Nous avons voulu reprendre cette étude (1956), en employant un mode opératoire invariable dans tous nos essais, afin de déterminer :

— Si la fixation des molécules organiques azotées par les minéraux argileux a lieu par échange des bases normales

- ou bien si la fixation correspond à une sorption indépendante de toute charge électrostatique, comme semblent l'admettre, dans certains cas, Hendricks (1941) et Vedeneeva (1955).

Nous traitons la montmorillonite purifiée, extraite de la Terre de Taourirt, supercentrifugée, traitée au perhydrol, électrodialysée, puis saturée par l'ion sodium à raison de 93 milliéquivalents (m. éq.) pour 100 gr., par un gros excès de solution aqueuse de sels d'amines ou de colorants, solution amenée à un pH aussi proche que possible de la neutralité. Le produit obtenu est lavé jusqu'à élimination totale de l'excès de réactif, puis séché. Nous déterminons alors :

- le taux de sodium déplacé par la base organique;
- le taux d'azote fixé, et nous tenons compte, dans l'expression des résultats en milliéquivalents de base azotée, du nombre de fonctions azotées contenues dans chaque molécule;
- finalement, nous effectuons un diagramme de rayons X du complexe argilo-organique obtenu, séché et inséré dans du collodion pour le mettre à l'abri de l'humidité atmosphérique.

Dans une première partie, nous résumerons les résultats obtenus, que nous chercherons à interpréter par la suite.

A) Résultats expérimentaux.

1) *Fixation des amines aliphatiques et des sels d'ammonium quaternaire.*

Les composés étudiés (monométhylamine, heptylamine, hexaméthylpentanediammonium, cétyltriméthylammonium) se fixent uniquement par échange ionique, quelle que soit la taille des molécules. La fixation est facile, la saturation de l'argile rapidement atteinte (94 — 92,8 — 90,5 — 92,8 m. éq. pour 100 gr. respectivement). Le sodium est déplacé en quantité exactement stœchiométrique.

Cette fixation s'est révélée presque totalement réversible dans le cas de l'heptylamine : le complexe argilo-aminé cède 77 m. éq. d'amine sous l'action de Cl_2Ba en solution aqueuse. Il s'agit donc bien d'un échange des bases, limité à la capacité de fixation de la montmorillonite, et presque totalement réversible.

Les radiogrammes mettent en évidence l'insertion interlamellaire d'une couche monomoléculaire d'amine ou d'ion ammonium quaternaire, ayant une épaisseur allant de 3,4 à 3,8 Å.

2) *Fixation de la guanidine, ou imino-urée.*

La fixation de la guanidine atteint 327 m. éq. d'azote pour 100 gr. d'argile, alors que 80,5 m. éq. d'ions $(\text{Na})^+$ seulement sont déplacés. Les radiogrammes montrent un écartement des feuilletts égal à 3,4 Å. On ne peut donc conclure qu'à l'insertion d'une seule couche monomoléculaire de guanidine, ce qui concorde mal avec la fixation en grande quantité de cette molécule : celle-ci se fixe, pour une part, grâce à l'échange ionique et, en plus, par « adsorption », bien que le complexe obtenu ait été lavé à maintes reprises. Nous allons retrouver ce phénomène de nombreuses fois.

3) *Fixation des arylamines monoazotées et de la pyridine.*

Alors que les amines aliphatiques se fixent pratiquement comme des cations minéraux, l'aniline, la N-diméthylaniline, la diphenylamine, la pyridine, se fixent en faible quantité, par échange ionique. En offrant un gros excès de base, en agitant longuement, on arrive à obtenir au maximum une fixation allant de 82 m. éq. (aniline, N-diméthylaniline) à 50 m. éq. pour la pyridine. La base fixée n'est absolument pas éluable sous l'influence de réactifs divers. Les radiogrammes traduisent l'insertion d'une couche d'amine ayant une épaisseur de 4,7 Å.

Cette fixation difficile est sans doute en rapport avec la faible dissociation de la fonction basique contenue dans ces molé-

cules : la constante K_b est en effet égale à $3,5 \cdot 10^{-10}$ pour l'aniline, $1,7 \cdot 10^{-9}$ pour la pyridine, alors que la méthylamine, amine grasse qui se fixe facilement, a une constante K_b égale à $5 \cdot 10^{-4}$.

Lorsque nous étudions des molécules plus complexes, nous observons un phénomène rappelant les résultats obtenus avec la guanidine : le paraminodiphényle, l' α -naphtylamine se fixent en quantité supérieure à l'échange des bases, 130 et 139 m. éq. pour 100 gr. respectivement, alors que le taux de sodium déplacé est égal à 93 et 87 m. éq. Il semble donc y avoir, dans certains cas, fixation grâce à deux mécanismes simultanés. Nous avons obtenu des résultats similaires avec des molécules polycycliques polyaminées, résultats que nous exposerons ci-dessous.

Auparavant, nous résumons les résultats relatifs à la fixation de molécules contenant, à la fois, une substitution azotée électropositive et une substitution électronégative.

4) *Fixation de molécules plurifonctionnelles.*

Les fonctions acide contenues dans divers acides aminés (glycocolle, alanine, leucine) gênent considérablement la fixation de ces composés azotés. Il en est de même de la fonction nitrile contenue dans la cyanoguanidine (8 m. éq. fixés), de la fonction anhydride interne contenue dans la créatinine (35 m. éq. fixés), de la fonction phénol du paraminophénol (20,3 m. éq. fixés), de la fonction nitrée de la paranitraniline (5,5 m. éq. fixés).

La fonction alcool de la triéthanolamine permet une fixation plus facile (85 m. éq.), mais l'aminoalcool est moins solidement fixé que les amines grasses et est éluable, en partie, grâce à des lavages à l'eau. De plus, lorsqu'on offre à l'argile, à la fois, un ion minéral (Ba^{++}) et de la triéthanolamine, comme c'est le cas lorsqu'on emploie la méthode de détermination de la capacité d'échange des bases décrite par Mehlich (1942), c'est l'ion minéral, en l'occurrence le baryum, qui se fixe, et l'aminoalcool n'intervient que pour tamponner le milieu réactionnel.

Toutes les molécules étudiées dans ce paragraphe se fixent par échange ionique ; leur fixation en faible quantité s'explique facilement en tenant compte de l'action néfaste des fonctions électronégatives, la charge électropositive résultante étant d'autant plus faible que les substitutions électronégatives sont plus dissociées.

5) *Molécules polycycliques polyaminées.*

a) La benzidine se fixe en quantité importante (282 m. éq. pour 100 gr.), le taux de sodium déplacé étant au maximum de 93 m. éq. Cette fixation semble être en rapport avec la planéité de cette molécule. En effet, les radiogrammes montrent une périodicité 001 de 13,1 Å pour 77 m. éq. de base fixée de 18,15 Å pour 382 m. éq., alors que l'aniline communiquée à l'argile une périodicité de 14,5 Å pour 82 m. éq. d'aniline fixée.

De plus, si l'on emploie une benzidine substituée par deux atomes de chlore, qui rompent la planéité de la molécule par suite de l'empêchement stérique, on remarque qu'il y a seulement fixation ionique de la méta-méta-dichlorobenzidine, raison de 91 m. éq. de base pour 100 gr., et pas de base adsorbée en surplus.

b) La paraphénylènediamine se fixe de même, à la fois par échange ionique et par adsorption (188 m. éq. pour 100 gr.) et la périodicité 001 est égale à 14,1 Å.

c) Différents colorants (rouge neutre, bleu de méthylène, vert malachite, violet hexaméthylé, vert solide 2 B), des corps très voisins tels que le « Phénergan » (Diméthylamino-2' propyl-1'-N-Dibenzoparathiazine), une protéine (la salmine), se fixent également, en grande quantité, et à la fois par échange ionique et par adsorption. Le maximum de sorption est atteint avec le rouge neutre et le bleu de méthylène (378 et 235 m. éq. pour 100 gr.).

Les radiogrammes obtenus avec toutes ces molécules qui se fixent grâce aux deux mécanismes de sorption, montrent une périodicité 001 relativement faible pour une si grande quantité de base organique fixée (18,0 et 14,6 Å dans le cas

du rouge neutre et du bleu de méthylène). Les radiogrammes ne présentent aucune raie autre que celle de la montmorillonite, ce qui montre qu'il y a bien fixation interlamellaire.

La presque totalité du corps adsorbé en plus des 93 m. éq. de base fixée par échange ionique, est éluable, péniblement, sous l'action de la pyridine bouillante. La base fixée par échange ionique n'est pas déplaçable, quel que soit le réactif employé.

B) **Interprétation des résultats.**

1) *Influence de l'ionisation de la base organique.*

Dans les conditions expérimentales que nous avons employées, le facteur déterminant la sorption des molécules organiques azotées semble être en premier lieu le degré d'ionisation de la molécule. Les amines aliphatiques, fortement basiques, se fixent facilement, les arylamines monocycliques, faiblement basiques, beaucoup plus difficilement. L'introduction d'un groupement électronégatif dans la molécule gêne la sorption d'autant plus fortement que ce groupement est plus dissocié. Le degré d'ionisation de la molécule azotée intervient pour favoriser aussi bien l'échange ionique de l'adsorption.

Le déplacement du sodium préalablement fixé sur l'argile, par l'ion organique qui cherche à se fixer, est en général un phénomène lent et limité, sauf lorsque la molécule organique est fortement dissociée.

2) *Désorption des bases organiques fixées par échange ionique.*

Les amines aliphatiques sont assez facilement désorbables, sous l'influence d'ions minéraux ou organiques.

Au contraire, les arylamines fixées par échange ionique ne sont pas déplaçables. Nous avons d'ailleurs montré (Bloch, J. M., 1950; Bloch, J. M. et Charbonnelle, J. 1955) que certains complexes minéraux, lorsqu'ils contiennent l'ion $(\text{NH}_4)^+$, se fixent irréversiblement sur la montmorillonite, et empêchent le gonflement normal de cette argile. C'est le cas des complexes : (ClAg-NH_4) , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2$.

3) *Adsorption.*

Nous avons mis en évidence une « adsorption », venant s'ajouter à l'échange des bases, en étudiant la fixation des molécules suivantes : guanidine, paraphénylène-diamine, paramnodiphényle, alphanaphtylamine, benzidine, rouge neutre, vert malachite, bleu de méthylène, « Phénergan », violet hexaméthylé, vert solide 2 B, salmine.

Cette adsorption a lieu entre les feuillets de montmorillonite, les radiogrammes des complexes ne montrent que les raies de la montmorillonite. On peut donc éliminer l'hypothèse d'une adsorption à l'extérieur des paquets de feuillets qui constituent le microcristal de montmorillonite, adsorption qui aurait pu être imputée aux forces de Van der Waals; dans ce cas, d'ailleurs, cette adsorption aurait dû être très labile.

Pour rendre compte du phénomène que nous avons mis en évidence, nous avons cherché, dans les molécules énumérées ci-dessus, des éléments communs susceptibles d'expliquer cette adsorption interlamellaire.

a) Nous avons tout d'abord étudié l'influence du nombre d'électrons π contenus dans ces molécules, car ces électrons mobiles, sont susceptibles de migrer sur le feuillet argileux et ainsi de déterminer l'adsorption; ce mécanisme serait voisin de celui d'une réaction d'oxydation. Or nous avons montré avec Charbonnelle (1955), que certaines réactions d'oxydation peuvent avoir lieu à la surface de la montmorillonite avec la benzidine ou des leucodérivés des colorants.

Nos calculs ont montré que le nombre d'électrons π contenus dans chaque molécule ne peut rendre compte du taux de base adsorbée par la montmorillonite. C'est ainsi que la guanidine, qui se fixe en grande quantité, a le même nombre d'électrons π que l'aniline, qui ne s'adsorbe pas.

b) De même, la densité de chaque molécule en électrons π , densité simplement exprimée par le rapport du nombre d'électrons π à la surface de chaque molécule, ne peut fournir une explication valable des phénomènes d'adsorption que nous avons observés.

c) D'autre part, il semble bien que, plus la molécule est

plane, plus elle se fixe facilement par adsorption. Les renseignements fournis par les radiogrammes montrent que des molécules qui se fixent par adsorption, donnent des écartements interlamellaires relativement faibles: rouge neutre 3,2 Å; paraphénylènediamine 2,3 Å; benzidine 3,5 Å; bleu de méthylène 3,6 Å, pour une couche monomoléculaire adsorbée entre les feuillets de montmorillonite.

Au contraire, des molécules qui ne se fixent que par échange ionique communiquent à l'argile des écartements interlamellaires plus grands: aniline 4,75 Å; N-diméthylaniline 4,65 Å; heptylamine 3,80 Å; dichlorobenzidine 6,3 Å.

d) Nous avons alors tenté de faire intervenir à la fois l'épais-

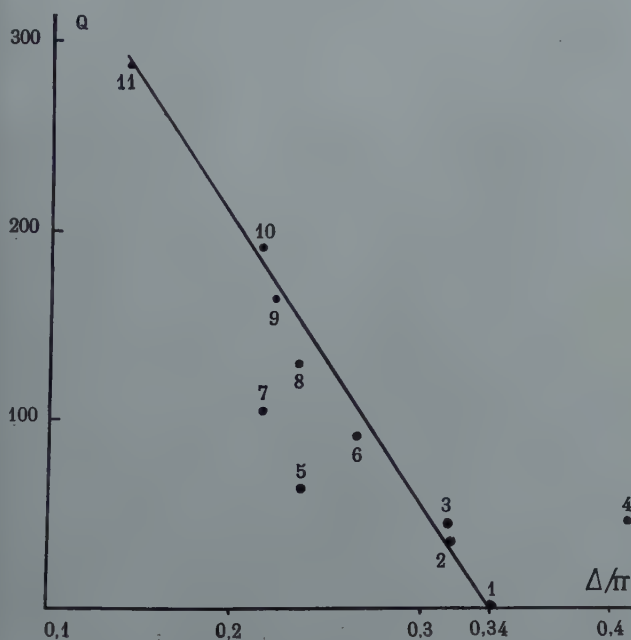


FIG. 1. — Taux de base organique fixée en plus de l'échange ionique, en fonction du rapport Δ/π . En ordonnées : Q = quantité de base fixée en plus de la capacité d'échange, en milliéquivalents pour 100 gr. de montmorillonite.

1 : orthophénylènediamine; 2 : paraminodiphényle; 3 : vert solide 2 B; 4 : α -naphtylamine; 5 : vert malachite; 6 : « phénergan »; 7 : paraphénylènediamine; 8 : violet hexaméthylé; 9 : bleu de méthylène; 10 : benzidine; 11 : rouge neutre.

seur de la molécule, calculée d'après les radiogrammes, et nombre d'électrons π , et nous avons déterminé le rapport

$$\frac{\text{Épaisseur de la molécule (en } \text{\AA})}{\text{Nombre d'électrons } \pi} = \frac{\Delta}{\pi}$$

Plus ce rapport est faible, plus le taux de base adsorbée en plus de l'échange ionique, est grand. Lorsque ce rapport est supérieur à 0,34 il n'y a pas d'adsorption, mais seulement fixation par échange ionique. C'est le cas avec les amines grasses, l'aniline, la N-diméthylaniline, la dichlorobenzidine.

Le diagramme obtenu en plaçant en abscisses le rapport Δ/π et en ordonnées le nombre de milliéquivalents de base fixés par adsorption a été tracé : huit exemples de molécules azotées qui se fixent par adsorption sont représentés par des points qui se groupent assez bien sur une droite. Trois exemples sont aberrants : ce sont la paraphénylènediamine, le vert malachite, l'alphanaphtylamine.

Il semblerait donc que l'étude du rapport Δ/π , faisant intervenir à la fois la planéité des molécules organiques azotées et le nombre d'électrons mobiles susceptibles de migrer vers le feuillet de montmorillonite, apporte une contribution intéressante à l'explication de l'adsorption de ces molécules, adsorption qui est indépendante de l'échange des bases, et qui a lieu à l'intérieur des feuillets argileux.

BIBLIOGRAPHIE

- ALBEATA, R. (1932). — Thèse Doct. Pharmacie, Paris.
 BLOCH, J. M. (1950). — *C. R. Groupe franç. argiles*, 36.
 BLOCH, J. M. CHARBONNELLE, J. et KAYSER, F. (1955). — *Bull. Soc. chim. Fr.*, 507.
 BLOCH, J. M. et CHARBONNELLE, J. (1955). — *Bull. Soc. chim., Fr.*, 51.
 ENSMINGER, L. E. et GIESEKING, J. E. (1941). — *Soil Sci., U. S. A.*, 51, 12.
 GIESEKING, I. E. (1939). — *Soil Sci., U. S. A.*, 47, 1.
 HAXAIRE, A. (1956). — Thèse Doct. Pharmacie État, Nancy.
 HENDRICKS, S. B. (1941). — *J. phys. Chem., U. S. A.*, 45, 65.
 JORDAN, J. W. (1949). — *J. phys. Colloid Chem., U. S. A.*, 53, 294.
 MEHLICH, A. (1942). — *Soil Sci., U. S. A.*, 53, 115.

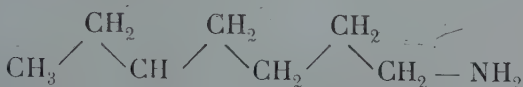
- ORMANCEY, J. (1948). — Thèse Doct. Pharmacie, Paris.
 SLABAUGH, W. H. et CULBERSTON, R. (1951). — *J. phys. Chem.*, U. S. A., 55, 1131.
 TALIB-UDEEN, O. (1953). — *Trans. Faraday Soc.*, G. B., 51, 582.
 VEDENEVA, N. E. (1955). — *Dokl. Akad. Nauk*, S. S. S. R., 105, n° 6, 1248 et *Bull. Signal.*, 1956, n° 5, n° 17-29805.

FORMULES DÉVELOPPÉES DES BASES ORGANIQUES ÉTUDIÉES

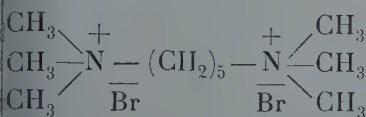
1. Amines grasses et sels d'ammonium quaternaire.



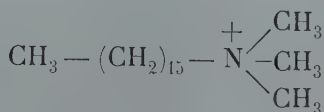
Monométhylamine



Heptylamine

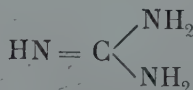


Bromure d'hexaméthylpentane-diammonium

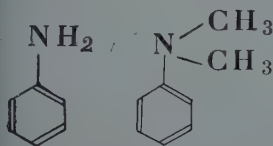


Cétyltriméthylammonium

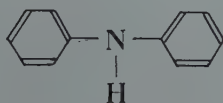
2. Guanidine.



3. Arylamines monoazotées et pyridine.



Aniline N-Diméthylaniline



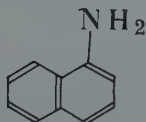
Diphénylamine



Pyridine

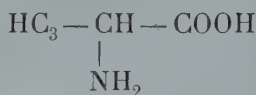
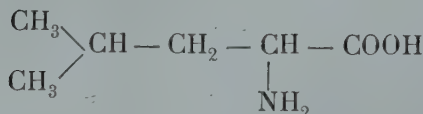
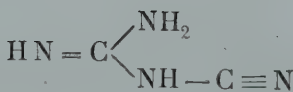
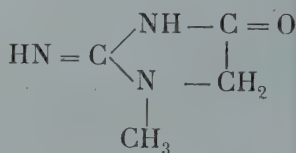
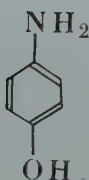
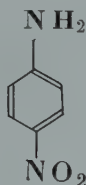
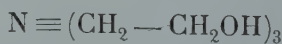


Paraminodiphényle

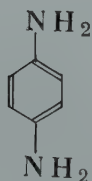
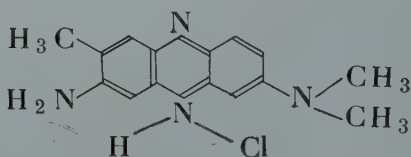
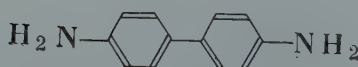
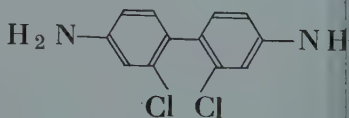


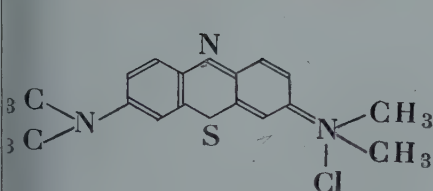
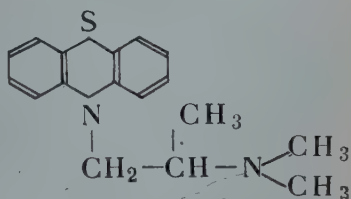
Alphanaphtylamine

4. Molécules plurifonctionnelles.

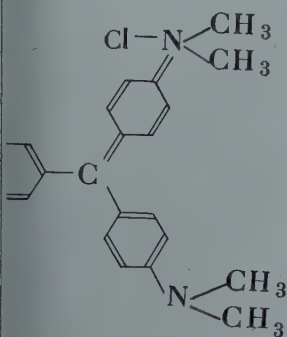
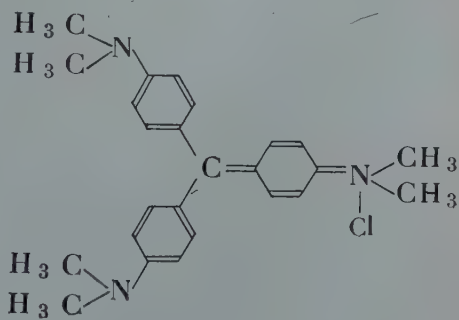
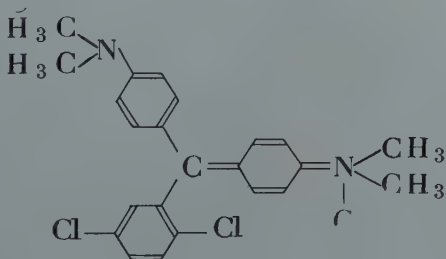
*Glycocolle**Alanine**Leucine**Cyanoguanidine**Créatinine**Paraminophénol**Paranitraniline**Triéthanolamine*

5. Molécules polyaminées.

*Paraphénylènediamine**Rouge neutre**Benzidine**Méta-méta-dichlorobenzidine*

*Bleu de méthylène*

« Phénergan » ou (Diméthylamino-2' propyl-1')-N-dibenzoparathiazine

*Vert malachite**Violet hexaméthylé**Vert solide 2B*

REVUE DES ESPÈCES MINÉRALES NOUVELLES

PAR C. GUILLEMIN,
Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne (Paris)

ET F. PERMINGEAT,
Service géologique du Maroc (Rabat).

ABRÉVIATIONS UTILISÉES :

<i>Chim.</i> propriétés chimiques.	<i>Gis.</i> gisements.
<i>Crist.</i> — cristallographiques.	<i>Obs.</i> observations.
<i>Disc.</i> discussion.	<i>Opt.</i> propriétés optiques.
<i>Étym.</i> étymologie.	<i>Phys.</i> — physiques.

ABSITE

A. W. G. WHITTIE. — Absite, a new mineral related brannerite. — *South Australian Dept. Mines, Mining Re* n° 97, 99-106, 1954.



Phys. — En masses amorphes ; metamictes. Après chauffage à 900°, il donne un diagramme similaire à celui obtenu avec la brannerite. Jaune à jaune brun. $D = 5$ à 6, $d = 4$ à 4. Résineux. Cassure conchoïdale. Très cassant. Isotrope $n = 1,9$.

TiO ₂	35,13
UO ₃	31,83
ThO ₂	12,81
Sc ₂ O ₃	0,19
Ce ₂ O ₃	1,43
Y ₂ O ₃	3,71
ZrO ₂	0,38
Fe ₂ O ₃	1,37
PbO.....	2,79
P ₂ O ₅	0,13
H ₂ O—.....	2,54
H ₂ O+.....	7,41
	<hr/> 99,72

Gis. — Se trouve dans une granodiorite à Crackers Well, South Australian; se trouve aussi dans des veines quartzeuses riches en rutile.

Étym. — D'après « air borne scintillometer », instrument qui permet de découvrir le gîte.

Disc. — M. FLEISCHER signale qu'il s'agit là d'un nom inutile pour une brannérite thorifère.

(D'après M. FLEISCHER, *Amer. Mineral.*, 40, 166, 1956.)

AMMERSOOITE

H. W. VAN DER MAREL. — Potassium fixation in dutch soils : mineralogical analysis. *Soils Sci., U. S. A.*, 1954, 78, n° 3, 163-179.

Variété d'illite, trouvée dans les sols néerlandais, possédant un fort pouvoir de fixation pour le potassium.

Étym. — En l'honneur de la localité d'Ammerzoden, où les expériences de fixation du potassium par les sols sont effectuées.

Disc. — Nom inutile donné à une variété.

C. G.

BETECHTINITE

A. SCHÜLLER-E. WOHLMANN. — Betehtinite, ein neues blei-kupfer-Sulfid aus den mansfelder Rücken. — *Geol. Z. Gesamtgebiet geol. miner. Sowie angew. geophys.*, 1955, 4, n° 6, 535-555.



Crist. — Orthorhombique? Diagramme de poudre donné; minéral de la série de la wittichenite. $a = 3,85$; $b = 14,67$, $c = 22,8 \text{ \AA}$.

Phys. — En nodules ou en aiguilles atteignant 1 cm de longueur sur quelques dixièmes de millimètre; $d = 6,14$. Bon poli, anisotrope, jaune crème à jaune avec teinte rougeâtre.

Chim. — Analyse :

Pb.....	19,20
Cu.....	61,39
Fe.....	1,83
S.....	17,25
	<hr/> 99,94

Gis. — Se trouve sous forme nodulaire au puits Vitzhu avec bornite, galène et argent natif et sous forme aciculaire inclus dans la calcite avec argents rouges au puits Fortschri

Étym. — En l'honneur de A. G. BETECHTIN.

C. G.

CLINO-CHEVKINITE

S. BONATTI et G. GOTTARDI. — Nuovi dati sulla perrierite. Relazioni tra perrierite, chevkinite ed epidoti. *Rendic. Soc. Min. Ital.*, 9, 242, 1953. — *Rendic. Soc. Min. Ital.*, 10, 208-225, 1954.

Dans ces études, les auteurs montrent la différence existant entre la perrierite, minéral précédemment décrit par eux (c.f.s. (*Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 75, 457, 1952) et la chevkinite. Ils sont amenés à différencier deux sortes de chevkinite. Celle de Madagascar, décrite par LACROIX et UNGEMACH, orthorhombique, de formule : $2 \text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{TiO}_2 \cdot 4 \text{SiO}_2$ pour laquelle ils proposent le nom d'ortho-chevkinite et la chevkinite de l'Oura décrite par BOLDIREFF, monoclinique, de formule



qu'ils appellent clino-chevkinite.

C. G.

GALEITE

A. PABST, D. L. SAWYER, G. SWITZER. — Galeite, a new mineral from Searles Lake, California. — *Bull. geol. Soc. Amer.*, 66, 1658-1659, 1955.



Crist. — Rhomboédrique D_{3d}^4 , P 312/m. $a_0 = 12,17 \pm 0,02$; $c_0 = 13,94 \pm 0,02 \text{ Å}$; $Z = 15$. Analogue à la schairerite.

Phys. — Petits agrégats nodulaires de cristaux blancs atteignant 1 mm. Ces cristaux ont une forme en barillets, parfois tabulaires. $d = 2,605$; $2,611$ (calc).

Opt. — Uniaxe positif $n_o = 1,447 \pm 0,002$;
 $n_e = 1,449 \pm 0,002$.

Chim. — $\text{NaCl} = 6,27$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 75,39$; $\text{NaF} = 17,43$; perte au feu (120°) = $0,10$; total : $99,99$. Ce qui conduit à une formule : $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{Na}$ (F, Cl) avec un rapport Cl/F proche de $1/4$.

Gis. — Trouvé dans des carottes de sondage de Searles Lake.

Étym. — En l'honneur de W. A. GALE, Director of Research of the American Potash and Chemical Corporation.

C. G.

KAMIOKALITE

K. SAKURAI, H. NAGASHIMA et E. SORITA. — Kamiokalite, a new zinc copper phosphate mineral from Kamioka Mine, Japan. — *Syumi-no-Tigaku* (géologue amateur), 5, 170-175, 1952.



Crist. — Monoclinique, présente les faces (011), (110) et ($\bar{1}11$). $a : b : c = 0,734 : 1 : 0,966$. $\beta = 76^\circ 07$.

Phys. — En cristaux octaédriques de 2 mm au plus ou en enduits, fracture conchoïdale, dureté : $3,5$.

Opt. — Bleu de Prusse, poussière bleu pâle. Translucide. Éclat vitreux. Biaxe positif. $2V = 65^\circ$. $n_p = 1,630$, $n_m = 1,645$, $n_g = 1,683 \pm 0,001$. Faiblement pléochroïque.

Chim. — Analyse par E. SORITA, effectuée sur 0,2 gr.

CuO.....	30,52
ZnO.....	32,44
(Fe, Al) ₂ O ₃	0,31
P ₂ O ₅	17,96
As ₂ O ₅	0
H ₂ O+.....	17,26
H ₂ O—.....	1,62
Ins.....	0,72
	<hr/> 100,83

Gis. — Avec argent natif, malachite dans les fissures d'un

skarn altéré du gîte d'Urusiyama, mine Kamioka, Gihu prefecture, Japon.

Disc. — M. FLEISCHER cite une lettre de K. SAKURAI d'15-9-54 citant que l'examen aux rayons X montre qu'il s'agit d'un terme intermédiaire entre l'arakawaite et la veszelyite et que la kamiokalite peut être considérée comme une variété de veszelyite riche en zinc.

(D'après M. FLEISCHER, *Amer. Miner.*, 40, 1955, 367.)

KURGANTAITE

Y. Y. YARZHEMSKY. — Kurgantaite, nouveau minéral boraté — *Min. Sbornik, Lvov Geol. Soc.*, n° 6, 169-174, 1952.



Se trouve en nodules concrétionnés dans la région d'Inde district de Kurgan Tan. Ses spectres et courbes d'analyse thermique différentielle sont différentes de celles des autres borates.

$D > 5,5$. $n_p = 1,644$; $n_m = 1,682$

B_2O_3	36,08
SrO	32,66
CaO	17,64
SO_3	6,07
Perte au feu....	7,5
	<hr/> 99,95

(D'après S. I. TOMKEIEFF, *Mineral. Abstr.*, 12, 513, 1953-55)

MAVUDZITE

A. VASCONCELOS PINTO COELHO. — O minerio de uranio do Mavudzi-Tete (Moçambique) *Garcia de Orta (Rev. Junta missões geogr. e. invest. do Ultramar)* 2, n° 2, 209-219, 1954.

Ce nom est donné au minéral de Mavudzi décrit par BANNISTER et HORNE (*Mineral. Mag.*, 29, 101-112, 1950). Dix nouvelles analyses partielles sont données.

M. FLEISCHER signale que BANNISTER et HORNE pensent qu'il est préférable de considérer ce minéral comme une variété de davidite et que le nom de mavudzite est superflu.

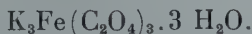
(D'après M. FLEISCHER, *Amer. Mineral.*, 41, 164, 1956.)

Obs. — Signalons que U. V. KAZITZYNE considère que le minéral du Mozambique est différent de la davidite et qu'il lui donne le nom de ferrutite (cf. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 78, 349, 1955).

C. G.

MINGUZZITE

C. L. GARAVELLI. — Un nuovo minerale tra i prodotti secondari del giacimento di Capo Calamita (Isola Elba). — *Atti Accad. nazion. Lincei*, 1955, *Cl. Sci. fis. mat. nat.*, 18, fasc. 4, 392-402.



Crist. — Monoclinique. Présente les faces (010), (11 $\bar{1}$), (111), (110), aplati suivant 010. Les valeurs paramétriques sont semblables à celles du produit artificiel,

$$a : b : c = 0,9916 : 1 : 0,3895, \beta = 94^\circ 13'.$$

Les diagrammes de poudre du produit naturel et artificiel sont identiques avec comme raies principales : 6,9 ; 3,61 ; 2,65 ; 2,18 ; 4,96 Å.

Phys. — En cristaux aplatis verts et transparents, de quelques dixièmes de millimètre. $d = 2,080$.

Opt. — Biaxe négatif. Pléochroïque vert jaune suivant n_p , vert émeraude suivant n_g . $n_p = 1,498$, $n_m = 1,554$, $n_g = 1,594$. $2V = 78^\circ$ (calc.). Couleur verte à vert jaune. Transparent. Contient des inclusions d'hydroxydes de fer.

Chim. — Soluble dans l'eau. La moyenne de 5 analyses donne :

Fe ₂ O ₃	16,05
K ₂ O	26,00
C ₂ O ₃	42,13
H ₂ O+.....	11,35
H ₂ O—.....	1,60
Al ₂ O ₃	0,10
FeO.....	2,28
MgO.....	0,10
CaO.....	0,03
ins. HCl.....	0,10
	<hr/> 99,74

Ce qui correspond à l'analyse d'un mélange de 90,31 d' minguzzite, 6,02 d'oxalite, 1,71 de goëthite, 1,60 d'eau d'imbibition et 0,10 d'insoluble.

Gis. — Se trouve dans le gîte de fer du cap Calamite dans une dolomite recouverte d'une masse de limonite. Cette limonite renferme des cristaux d'oxalite et de minguzzite. Ce minéral provient d'une interaction entre les produits de décomposition de la végétation, abondante dans cet endroit, et des eaux ferrifères.

Étym. — En l'honneur du professeur C. MINGUZZI.

C. G.

NEKOITE

J. A. GARD et H. F. W. TAYLOR. — Okenite and nekoite (a new mineral). — *Mineral. Mag.*, G. B., 31, 5-20, 1956.



Crist. — Triclinique pseudo-monoclinique. $a=7,60$, $b=7,32$, $c=9,86 \text{ \AA}$, $\alpha = 110^\circ 48'$, $\beta = 86^\circ 12'$, $\gamma = 103^\circ 54'$, $Z = 3$. Principales raies du spectre de poudres : 9,25 ; 3,36 ; 2,82 (très fortes) 2,47 ; 1,83 \AA (fortes).

Phys. — Aiguilles atteignant $1 \times 0,001 \text{ mm}$. Un bon clivage. $d = 2,206$.

Opt. — $n = 1,535 \pm 0,002$. Biréfringence très faible. Biaxe positif $2V \simeq 70^\circ$. n_g presque normal au clivage, n_p à 26° environ de l'allongement qui est suivant b . Sections normales au clivage, avec macles répétées parallèles au clivage, ont une extinction à 5° et allongement négatif.

Chim. — Analyse par W. F. FOSHAG (in A. S. EAKLE, *Bull. Dept. Geol. Univ. California*, 10, 327, 1917) :

SiO ₂	56,17
CaO.....	26,10
H ₂ O.....	16,83
Total.....	<hr/> 99,10

Un cristal chauffé à 900° s'est transformé en un cristal de

wollastonite (ou parawollastonite) ayant son axe *b* suivant l'allongement.

Gis. — Trouvée à Crestmore (Californie), associée à de la calcite, et déjà décrite par A. S. EAKLE (*loc. cit.*) comme okénite.

Étym. — A cause de l'analogie avec l'okénite.

F. P.

NOLANITE

S. C. ROBINSON. — Mineralogy of uranium deposits, Gold-fields, Saskatchewan. *Geol. Surv. Canada Bull.*, 1955, n° 31, 1-128.



Ce minéral se trouve dans l'ensemble de gîtes Pitche, il est fréquent dans la zone faillée dans les mines Fish Hook Bay, Nicholson n° 2 et Ace. La structure en a été faite par BARNES et QURASHI (1952). Il se présente en lames hexagonales dans un boxwork et en agrégats massifs. Souvent les lamelles se trouvent incluses dans de la chalcoppyrite. Il se trouve en quantité assez importante pour être une source de vanadium.

Obs. — Il s'agit d'une description préliminaire.

C. G.

ORTHO-CHEVKINITE

S. BONATTI et G. GOTTARDI. — Nuovi dati sulla perrierite. Relazioni tra perrierite, chevkinite ed epidoti. — *Rendic. Soc. Min. Ital.*, 9, 242, 1953. *Rendic. Soc. Min. Ital.*, 10, 208-225, 1954.

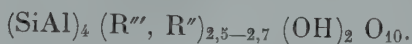
Se reporter à la clino-chevkinite p. 478.

C. G.

PARAHALLOYSITE

D. P. SERDYOUCHENCHO. — Les parahalloysites magnésiennes et les autres minéraux montmorillonitiques des dépôts jurassiques du Caucase septentrional. *Voprossy petrog. i. mineral. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 2, 100-122, 1953.

Parahalloysite est le nom donné à un minéral chimiquement semblable à l'halloysite, mais qui par sa structure et ses propriétés thermodynamiques est analogue à la montmorillonite. Les parahalloysites forment une série de formule générale



Se trouve dans des dépôts jurassiques avec des serpentinites dans le district de la Rivière Malka, Caucase Nord.

(D'après S. I. TOMKEIEFF, *Mineral. Abst.*, 12, 513, 1953-55.)

SUANITE

T. WATANABE. — Suanite, a new magnesium borate mineral from Hol Kol, Suan, North Korea. — *Miner. J. (Min. Soc. Jap.)* 1, n° 1, 54-62, 1953.



Crist. — Monoclinique. Les données cristallographiques ont été fournies par un travail préliminaire de Y. TAKEUCHI (cf. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 76, 375, 1953).

Phys. — Agrégats fibreux blancs. Clivage 010. $D = 5,5$, $d = 2,91$.

Opt. — Allongé suivant b . $n_p = 1,596$, $n_m = 1,639$, $n_g = 1,670$. $2V = 70^\circ$.

Chim. — Les analyses conduisent à la formule : $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$.

Gis. — Se trouve dans un calcaire métamorphique de la mine cuproaurifère Hol Kol, Suan Co, avec ludwigite, warwickite, kotoïte, szaybelyite.

Étym. — D'après le gisement.

(D'après L. J. SPENCER, *Mineral. Abstr.*, 12, 412, 1953-55.)

ESPÈCE RÉHABILITÉE

FISCHERITE

N. G. SUMIN. — Sur la question de l'identité de la fischerite et de la wawellite. *Travaux Mus. Min. Acad. Sci. U.R.S.S.*, 5, 146-152, 1953.

Les minéraux bien qu'ils aient des diagrammes de poudre identiques sont distincts chimiquement et cristallographiquement.

(D'après S. I. TOMKEIEFF, *Mineral. Abstr.*, 12, 448, 1953-55.)

NOUVELLES DONNÉES

ALDANITE

M. M. BESPALOV. — Sur la découverte d'un nouveau minéral du groupe de la thorianite. *Géol. Soviétique*, 1941, n° 6, 105-7.

Ce minéral a déjà été signalé (*Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 75, 459, 1952). Cubique, $a = 5,539 \pm 0,05$ Å. Trouvé dans des placers, on suppose qu'il provient de pegmatites précambriennes. Les analyses diffèrent suivant les prises. Une analyse moyenne donne :

ThO ₂	64,30
UO ₃	20,40
PbO.....	12,50
T.R.....	0,70
SiO ₂	0,50
autres éléments...	1.60

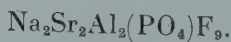
densité : 8,92.

Obs. — M. FLEISCHER signale (*Amer. Mineral.*, 1955, 369) qu'il s'agit certainement d'une uranothorianite plomfère.

BÖGGILDITE

H. PAULY. — Bögildite, a new phosphate — fluoride from Ivigtut, South Greenland. — *Grönlands Geol. Unders.*, København, Bull. n° 14, 15 p., 1956 (*Reprinted from : Meddelom Grönland*, Copenhagen, 1957, n° 6).

C. K. MÖLLER. — X-ray investigation of böggildite. — *Ibid.* 7 p.



Monoclinique. $P^2 1/c$. $a = 5,24$, $b = 10,48$, $c = 18,52$ Å, $\beta = 107^\circ 35'$, $Z = 4$. Principales raies du spectre de poudre radiation CrK α : $\sin^2 \theta = 0,1311$ (forte) $0,0865$ (forte) $0,134$ et $0,1900$ (moyennes fortes). $n_p = 1,462$ à 36° de a , $n_m = 1,466$ et $n_g = 1,469$ sur b . Biaxe positif. $2V = 78^\circ - 80^\circ$. Macles (001) (Cf. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 78, 215, 1955).

CREDNERITE

J. McANDREW. — Crystallography and composition of crednerite. — *Amer. Mineral.*, 41, 276-287, 1956.

Monoclinique. $C2/m$, $C2$ ou Cm . $a = 5,58$, $b = 2,87$, $c = 5,87_5$ Å, $\beta = 104^\circ 0'$.

HYDROHETAEROLITE

J. McANDREW. — Observation on hydrohetaerolite. — *Amer. Mineral.*, 41, 268-275, 1956.



Quadratique $14/amd$, $a = 5,73_5$, $c = 9,00_5$ Å, $Z = 4$.

METATYUYAMUNITE

T. W. STERN, L. R. STIEFF, M. N. GHIRARD et R. MEYROWITZ
— The occurrence and properties of metatyuyamunite,



Amer. Mineral., 41, 187-201, 1956.

Orthorhombique. Clivage (001) micacé, (010) et (100) distincts. n_p perpendiculaire aux tablettes, n_g suivant l'allongement. Deux analyses sont données. La déshydratation montre 2 paliers à 8,5 H₂O et 5 H₂O; les indices s'élèvent jusqu'à 1,88-1,959-1,976 et 2 V croît de 42 à 48° (*Cf. Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 77, 1426, 1954).

OKENITE

J. A. GARD et H. F. W. TAYLOR. — Okenite and nekoite (a new mineral). — *Mineral. Mag., G. B.*, 31, 5-20, 1956.

Triclinique. $a = 9,84$, $b = 7,20$, $c = 21,33 \text{ \AA}$; $\alpha = 90,0^\circ$, $\beta = 103,9^\circ$, $\gamma = 111,5^\circ$, $Z = 9$. Clivage (001). Allongement suivant b .

F. P.

PERRIERITE

S. BONATTI et G. GOTTARDI. — Nuovi dati sulla perrierite. Relazioni tra perrierite, chevkinite ed epidoti. — *Rendic. Soc. Min. Ital.*, 10, 224, 1954.

Les auteurs apportent de nouvelles données en faveur de la validité de la perrierite qu'ils avaient décrite précédemment (cf. s. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 75, 457, 1952).

TUHUALITE

C. C. HUTTON: Re-examination of the mineral tuhualite. — *Mineral. Mag., G. B.* 31, 96-106, 1956.



Orthorhombique. Cmc ou C2ca. $a = 14,31$, $b = 17,2$, $c = 10,11$ Å. Faces observées : (100) dominante, (010) rarement dominante, (011) (021) (001) (110) (111). Trois bons cristaux (100) (010) (001) avec $a : b : c = 0,8243 : 1 : 0,565$, $d = 2,89$ (mes), $2,86$ (calc.), $n_p = 1,608$ incolore à bleulavande pâle, $n_m = 1,612$ sur b , violet, lavande, $n_g = 1,621$ sur c , bleu pourpre intense.

COURTE NOTE

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1956). LXXIX, 489-90.

DESCRIPTION D'UN SÉLECTEUR POUR MICRODIFFRACTION ÉLECTRONIQUE

PAR R. CHARTERON ET A. OBERLIN,

Laboratoire central des services chimiques de l'État,
12, quai Henri-IV, Paris (4^e),

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Paris.

Les microscopes électroniques à trois étages peuvent être transformés en microdiffracteurs. Il suffit d'utiliser une partie de l'enroulement de la lentille projecteur comme lentille de faible convergence et d'interposer dans le plan image de l'objectif un diaphragme limitateur de champ.

Quatre conditions sont à réaliser :

- 1° L'escamotage rapide du sélecteur pour revenir en microscopie.
- 2° La constance de la forme et du diamètre du trou utilisé pour une expérience donnée.
- 3° La variation du diamètre de ce trou en fonction de la particule à examiner.
- 4° Le réglage de la position du diaphragme exactement dans le plan image.

L'appareil représenté sur la figure est adapté sur un microscope RCA EMU.2D déjà pourvu d'un tombac muni de sorties étanches au vide et d'un dispositif de centrage suivant l'axe de la colonne.

Une platine circulaire à cliquets percée de trous est montée sur un axe placé de façon à faire coïncider le centre de chaque trou avec l'axe du microscope.

Le déplacement se fait de l'extérieur par un poussoir muni d'un ressort de rappel. Les trous successifs sont alternativement réservés à la microscopie et à la diffraction. Dans ce cas, on interpose un disque de cuivre percé d'un trou circulaire, servant de limitateur de champ. Une échelle convenable de disques permet d'isoler

sur l'image des particules de $1\,000\text{ \AA}$ à $1\text{ }\mu$ (dans le cas présent trous correspondants vont de $5\text{ }\mu$ à $40\text{ }\mu$).

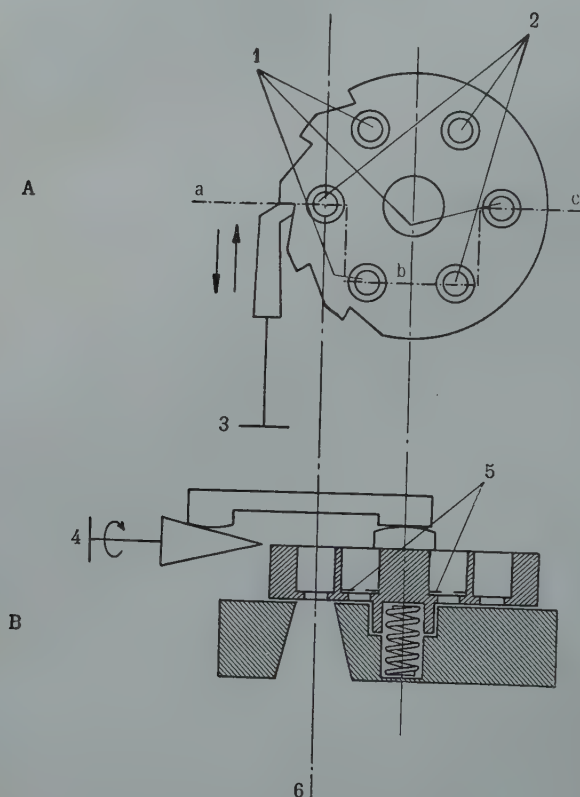


FIG. 1. — Vue en plan (A) et coupe (B) suivant $a\ b\ c$, du dispositif de micro-diffraction. (A) : 1 : trous pour la diffraction ; 2 : trous pour la microscopie ; 3 : bouton poussoir. (B) : 4 : réglage dans le plan image ; 5 : diaphragme de diffraction ; 6 : axe du microscope.

Cette platine répond aux trois premières conditions. Le réglage au niveau du plan image se fait en déplaçant tout l'ensemble de l'appareil par l'intermédiaire d'une commande extérieure.

Il est possible par exemple d'obtenir à l'aide du diaphragme de $5\text{ }\mu$ le diagramme de diffraction d'un monocristal de 500 \AA repéré en microscopie électronique.

BIBLIOGRAPHIE

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1956). LXXIX, 491-4.

L'évolution de la lithosphère. 1. Pétrogenèse, par H. et G. Termier ; éditeur : Masson, Paris, 1956, 1 vol., 654 pages, 14 tableaux, 40 figures et cartes, 54 planches et cartes hors texte, prix broché : 8.000 fr.

Ce volume est le deuxième d'un *Traité de Géologie* qui en comportera huit. Le premier (*Histoire géologique de la Biosphère*) a paru en 1952 ; les troisième (*Orogénèse*) et quatrième (*Glyptogénèse*) paraîtront prochainement ; les quatre volumes suivants (*Les temps fossilifères*) seront consacrés à la stratigraphie. Comme l'indique le titre général « *L'évolution de la Lithosphère* », les auteurs envisagent les phénomènes géologiques d'un point de vue, non pas statique, purement descriptif, mais dynamique, celui de leur genèse et de leur devenir. Ils les situent dans l'espace et dans le temps, en leur assignant une place dans le *drame* (H. et G. Termier, 1953), c'est-à-dire dans la succession des phénomènes pétrogénétiques et orogéniques qui constituent l'histoire d'un *orogène*, unité spatiale évoluant pour son propre compte.

Le volume « Pétrogenèse » est divisé en deux parties. Dans la première partie : « Généralités » (202 pages), les auteurs esquissent les multiples voies qui, partant des connaissances ordinairement groupées sous les disciplines les plus diverses (chimie, minéralogie, cristallographie, thermodynamique, cosmochimie, géochimie, etc...), permettent d'aborder l'étude des roches, considérées non pas comme inertes, mais vivantes au sein d'une lithosphère en perpétuelle transformation. Cette première partie comporte 9 chapitres : I. Constitution de la matière (rappel de notions) ; II. Notions de cosmochimie ; III. Naissance de la terre ; IV. L'énergie dans la lithosphère ; V. Les charpentes de la lithosphère ; VI. Déplacements de la matière dans la lithosphère ; VII. Les minéraux dans les roches ; VIII. Géochimie ; IX. Le témoignage du temps : les âges absolus.

Dans la deuxième partie : « Les grands problèmes de la pétrogénèse » (396 pages) sont exposées toutes les idées modernes sur la formation des roches éruptives et métamorphiques, avec un souci

constant de les coordonner entre elles, en vue d'une synthèse harmonieuse. De très nombreux exemples sont donnés chaque fois puisés d'une part dans la littérature, d'autre part dans la vaste expérience personnelle des auteurs. Cette deuxième partie comporte 13 chapitres : I. Évolution géologique de la lithosphère ; II. Les zones de faiblesse de l'écorce terrestre ; III. Esquisse d'un type-drame ; IV. Classification des roches éruptives ; V. Magmatisme ; VI. Le domaine de l'instable ; VII. Volcanisme ; VIII. Sima et volcanites ; IX. Sial et plutonites (Actions dynamiques — Métamorphisme — Métasomatisme — Rôle et devenir des sédiments et des roches basiques) ; X. Le sial et le granite ; XI. Volcanisme sialique dans les zones orogéniques ; XII. Roches convergentes ; XIII. Roches aberrantes.

L'ouvrage est abondamment illustré de figures, de cartes schématiques et de planches de remarquables photographies soigneusement commentées. Chaque chapitre est suivi d'une bibliographie très éclectique. Un « index alphabétique des matières, des noms d'auteurs et des noms de lieux » comportant environ 4 500 mots et un « répertoire des tableaux et des illustrations » permettent d'utiliser le volume comme un véritable dictionnaire pétrographique.

Par la largeur des vues qui dominent son édification, cet ouvrage doit attirer l'attention, non seulement de tous ceux qui s'intéressent directement aux sciences de la terre, mais aussi des spécialistes de disciplines théoriques dont la contribution à l'étude des phénomènes pétrogénétiques serait extrêmement précieuse. En particulier, minéralogistes et cristallographes, chimistes et physico-chimistes, y découvriront de nombreuses perspectives ouvrant sur de nouveaux champs d'études à peine explorés. Il est regrettable que le prix du volume le rende inaccessible aux étudiants et à la plupart des chercheurs.

F. PERMINGEAT.

*
* *

Die Silicatischen Tonminerale, par K. JASMUND, éditeur : Verlag Chemie, GMBH., Weinheim/Bergstr., 1955, 1 vol., 192 pages, 43 figures, 74 tableaux, 155 × 235, prix : DM. 17.60.

Cet ouvrage est d'une apparence trompeuse : ni son format, ni son épaisseur ne donnent une idée des richesses qu'il contient. En effet si le Dr Jasmund n'a certainement pas utilisé pour l'écrire toute la littérature du sujet, tâche surhumaine tant elle est vaste et dispersée, et pour tout dire assez indigeste, sa bibliographie ne comporte pas moins de 530 titres, et on a bien l'impression que la matière de ces 530 travaux est tout entière passée dans le livre.

Il présente aussi l'originalité d'être centré bien davantage sur les résultats que sur la méthode et les techniques ; ce qui ressort de la part consacrée à la description, espèce par espèce, des divers minéraux des argiles : plus de 130 pages sur un total de 192. Aussi ne fait-il nullement double emploi avec d'autres traités récents sur le même sujet comme la *Clay mineralogy* de Grim conçue dans un esprit tout différent. Il s'agit d'un excellent livre de référence que l'on consultera un peu comme un dictionnaire avec l'agréable satisfaction d'y trouver, à point nommé, le renseignement précis que l'on cherche.

G. SABATIER.

*
**

Handbuch der Physik-Kristallphysik I, vol. VII, part. 1, par S. FLÜGGE, éditeur : Springer-Verlag, Berlin, 1955, 1 vol., 687 pages, 161 figures, 175 × 255, prix : 122,50 DM.

La réédition sur des bases entièrement nouvelles du *Handbuch der Physik* est un événement dans la littérature scientifique et nous devons nous réjouir de ce qu'un des premiers volumes parus soit consacré à la physique cristalline.

Il contient quatre exposés : Cristallographie, par H. Jagodzinski ; Théorie réticulaire des propriétés mécaniques et thermiques des cristaux, par G. Leibfried ; Chaleur spécifique des solides, par M. Blackman ; Théorie des défauts cristallins, par A. Seeger.

L'article du professeur Jagodzinski présente la cristallographie géométrique et la théorie réticulaire de manière très élégante, utilisant le symbolisme des matrices. Il montre comment la symétrie conditionne les propriétés physiques de la matière cristallisée et termine par un exposé, qu'on aimerait un peu plus développé, sur les types de structures atomiques. Les deux articles de MM. Leibfried et Blackman traitent de sujets voisins : il en résulte des redites et interférences qui auraient pu être évitées. M. Leibfried expose la mécanique des réseaux de façon claire et accessible et traite de ses applications à l'élasticité et aux propriétés thermodynamiques et thermiques des cristaux. M. Blackman reprend l'exposé de la mécanique des réseaux de Born-Karman et s'occupe exclusivement de son application aux spectres de vibration et aux calculs de la chaleur spécifique. M. Blackman est depuis longtemps un spécialiste incontesté des questions de chaleur spécifique dans les solides : il n'est cependant pas tout à fait sûr que ses informations sur les travaux les plus récents soient parfaitement exhaustives. Enfin, dans le dernier article, le Dr Seeger donne une vue claire et précise sur l'état actuel de nos connaissances sur les défauts

cristallins : c'est un domaine qui progresse rapidement, aussi bien sur le plan théorique que sur le plan pratique; mais si l'exposé doit être rapidement dépassé au cours des années à venir, il constituera cependant un jalon solide et fort utile.

Au total, le volume est d'un grand intérêt. Dans la littérature déjà abondante qui traite de la physique du solide, il tient une place de choix.

H. CURIEN.

DATES DE PARUTION

du Bulletin de la Société Française de Minéralogie
et de Cristallographie :

N ^{os} 1-3.....	avril	N ^{os} 7-9.....	octobre
- 4-6.....	juillet	- 10-12.....	janvier

Le secrétaire-gérant : A.-J. ROSE.

INTERPRÉTATION DES FORMES CARACTÉRISTIQUES DES CRISTAUX APPARTENANT AUX MÉRIÉDRIES NON CENTRÉES

PAR J.-C. MONIER ET R. KERN,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Sorbonne.

III. — VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE SUR DIFFÉRENTS CRISTAUX DES TYPES SPHALÉRITE, CHALCOPYRITE ET ZINCITE. STRUCTURES ABSOLUES DE LA SPHALÉRITE DES CHLORURE ET BROMURE CUIVREUX, DE LA CHALCOPYRITE, DE LA ZINCITE ET DE LA WURTZITE

Sommaire. — Pour la vérification d'une théorie des formes mériédres non centrées il est nécessaire de connaître la structure absolue des cristaux qu'on établit en utilisant la diffraction des rayons X dans une bande d'absorption. Après avoir donné un bref aperçu de ce phénomène, on montre sur des cristaux de sphalérite, bromure et chlorure cuivreux, chalcoppyrite, que les faces naturelles de tétraèdre ou sphénoèdre (chalcoppyrite) sont terminées par une couche d'anions ; il en est de même pour les faces de plus grand développement des cristaux de zincite et de wurtzite.

Ceci confirme la théorie proposée dans les parties I et II : de deux faces opposées d'une forme modifiée celle dont la vitesse normale de croissance est la plus petite nécessite la plus grande énergie de dépoliarisation.

I. — INTRODUCTION.

En passant en revue dans la partie I de ce travail (Kern, Monier, 1955), certaines théories de la croissance nous avons indiqué qu'elles ne pouvaient expliquer les formes d'un cristal caractéristique de sa classe lorsqu'elle est dépourvue de centre de symétrie.

Afin de permettre aux théories énergétiques de la croissance (Kossel, Stranski, Kléber, Hartman) d'embrasser les phéno-

mènes relatifs aux mériédries non centrées, nous avons reconsideré la base même de ces théories : la notion d'énergie de sédimentation d'une face cristalline. Cette énergie était établie pour des faces cristallines dépourvues de leurs propriétés réelles que sont les déformations superficielles (polarisation des ions, déplacement des noyaux). Aussi les énergies de sédimentation sur deux faces (hkl) et $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ d'une forme caractéristique d'un cristal mérièdre non centré ne diffèrent nullement; ces deux faces ne devraient pas se distinguer sur une forme extérieure. Par contre si l'on écarte l'hypothèse simplificatrice des faces « idéales » la discrimination de ces faces (hkl) et $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ se fait par leur énergie d'activation de dépolarisation P_{hkl} et $P_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$.

Nous avons été amenés à énoncer dans la partie II (Kern et Monier, 1956) les conditions suivantes, nécessaires et suffisantes pour que deux faces (hkl) et $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ appartenant à une forme caractéristique d'un cristal d'une classe non centrée aient des vitesses normales de croissance différentes :

1) Les polarisabilités des particules contenues dans ces faces doivent être suffisamment différentes.

2) L'énergie du cristal doit être suffisamment élevée.

Dans cet article nous étudierons les cristaux des types sphalérite, chalcopryrite et zincite pour lesquels les conditions 1 et 2 sont bien vérifiées. De ces deux conditions découleront les conséquences suivantes dont nous donnerons la vérification :

a) Parmi les faces (hkl) et $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ d'une forme modifiable, celle qui a la plus faible vitesse normale de croissance est celle qui contient les particules les plus polarisables.

b) Si la différence de polarisabilité des particules contenues dans les deux faces (hkl) et $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ est faible, le cristal affecte les formes d'une holoédrie.

Avant de passer à la vérification proprement dite de notre théorie, nous allons faire quelques remarques sur un obstacle que l'on rencontre toujours, actuellement, dans l'étude de certaines propriétés physiques des cristaux appartenant aux classes non centrées : l'ignorance de leurs structures absolues.

II. — STRUCTURES ABSOLUES.

Définition.

La structure absolue d'un cristal est connue lorsqu'ont été déterminées et la structure atomique du cristal, c'est-à-dire les coordonnées des atomes par rapport à un trièdre de référence, et l'orientation de ce dernier par rapport au cristal.

Dans le cas des cristaux centrosymétriques les positions des atomes dans un trièdre de référence sont univoques et d'autre part la détermination de l'orientation du trièdre par rapport au cristal ne présente aucune difficulté : en effet de simples mesures au goniomètre optique et, le cas échéant, un cliché de cristal unique à l'aide des rayons X suffisent pour l'indiquer.

Si les cristaux appartiennent à une classe non centrée le problème est plus complexe. Considérons le cas de ceux dont les classes sont antihémièdres (caractérisées par l'existence d'au moins un plan de symétrie et l'absence de centre); c'est le cas des cristaux étudiés dans ce mémoire. La connaissance de leur structure permet de fixer les positions des atomes par rapport au cristal; les deux orientations se déduisent l'une de l'autre par les opérations à l'aide des éléments de symétrie du réseau qui font défaut dans le cristal.

Détermination des structures absolues de cristaux antihémièdres.

La détermination de la structure absolue de ces cristaux se ramène à celle de l'orientation du trièdre de référence.

Pour déterminer l'orientation du trièdre dans de tels cristaux, le recours à certaines propriétés caractéristiques de leur classe comme la pyroélectricité, la piézoélectricité n'est d'aucun secours. En effet, l'état actuel de nos connaissances théoriques ne permet pas de relier les données expérimentales à la structure atomique absolue dans le cristal.

Parallèlement, la diffraction normale des rayons X (celle habituellement pratiquée) n'apporte aucune solution au pro-

blème : nous savons d'après la loi de Friedel (1913) qu'elle donne lieu à un phénomène essentiellement centrosymétrique : les modules des facteurs de structure de deux réflexions opposées, hkl et $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ sont égaux.

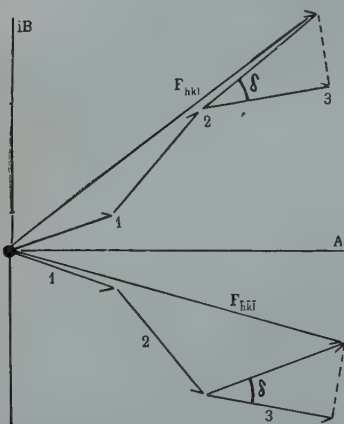


FIG. 1. — Diffraction anormale hkl et $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ sur un cristal non centrosymétrique. L'atome 3 produit un déphasage qui ne dépend que de sa structure électronique et du rayonnement incident.

En réalité, la loi de Friedel n'est valable que si les phases des différents atomes de maille sont déterminées uniquement par leur position atomique. Si, par contre, un atome de la maille (ou plusieurs) fait subir aux rayons X un changement de phase (différent de 0 ou Π) indépendant de celui de sa position, il devient possible de déterminer l'orientation du trièdre de référence dans le cristal par suite des variations de l'intensité diffractée.

La figure 1 illustre le cas où l'atome 3 d'un cristal contenant trois sortes d'atomes (1, 2 et

3) produit un changement de phase δ par dispersion anormale. Ce changement de phase est donné par l'expression

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\Delta f''}{f_0 + \Delta f'}.$$

Remarque. — Dans le cas de la dispersion anormale le facteur de diffusion de l'atome est une quantité complexe :

$f e^{i\delta} = f_0 + \Delta f' + i \Delta f''$ où f_0 est le facteur de diffusion atomique normal, $\Delta f'$ et $\Delta f''$ les termes réels et imaginaires de dispersion.

$\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont pratiquement indépendants de $\sin \theta / \lambda$;

$\Delta f''$ est nul si le rayonnement incident a une fréquence inférieure à celle qui correspond à l'arête d'absorption considérée (K, L ou M) d'un élément constitutif du cristal.

On constate (fig. 1) que les vecteurs résultants ne sont plus symétriques par rapport à l'axe réel et que leurs modules diffèrent, d'où aussi $I_{hkl} \neq I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$.

Le phénomène de diffraction anormale a été mis en évidence par Coster, Knol et Prins en 1930 sur un cristal de sphalérite ⁽¹⁾. En 1955, nous avons donné une application de la diffraction anormale à des études de morphologie cristalline (Monier, Kern, 1955 ; Kern, Monier, 1955).

Du point de vue pratique la détermination de la structure absolue, dans le cas des cristaux antihémiédres, se fait de la manière suivante : connaissant la structure du cristal au sens habituel du mot, c'est-à-dire les positions atomiques par rapport au trièdre de référence, on calcule les intensités d'un certain nombre de réflexions hkl et $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ en tenant compte de la dispersion anormale ; ensuite on confronte les intensités calculées et les intensités observées. Cette opération fixe la notation absolue des faces du cristal et l'orientation du trièdre de référence donc indique la structure absolue.

Les seuls facteurs de structure F_{hkl} et $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ intéressants pour la détermination de la structure absolue sont ceux dans lesquels figure un terme imaginaire iB . On les choisit de telle façon qu'ils portent les indices hkl correspondant aux formes cristallographiques $\{hkl\}$ modifiables dans la mériédrie considérée. Ce sont par exemple pour la sphalérite ZnS , $F\bar{4}3m$: F_{hhh} et F_{hkl} , h, k, l différents de zéro.

III. — MORPHOLOGIE ET STRUCTURES ABSOLUES DES CRISTAUX DE LA SPHALÉRITE, DES CHLORURE ET BROMURE CUIVREUX ET DE CEUX DE CHALCOPYRITE.

La sphalérite ZnS , le chlorure et le bromure cuivreux $CuCl$, $CuBr$, le carborundum βSiC ont comme groupe spatial $F\bar{4}3m$, celui de la chalcopryrite $CuFeS_2$ est $I\bar{4}2d$. Nous allons d'abord donner les résultats de l'étude morphologique de ces espèces en lui associant celle de propriétés facilement accessibles, la piézoélectricité et les figures de corrosions. Ensuite nous indiquerons les structures absolues.

(1) L'application de la diffraction anormale à la détermination des structures absolues des antipodes optiques a été indiquée et réalisée en 1954 par M. J. Bijvoet et ses élèves.

— Notons également que la diffraction anormale combinée à la méthode de substitution isomorphe permet l'approche directe de la synthèse de Fourier des cristaux non centrosymétriques (Bijvoet, 1954).

Morphologie.

1) Données bibliographiques.

Les composés connus du type sphalérite sont au nombre d'une vingtaine (Evans, 1952); ceux du type chalcopryrite au nombre de deux. Les observations morphologiques données dans la littérature (Dana (1951), Hintze (1930), Groth (1906), Winchell (1931), Doelter (1926)), sont pour bon nombre d'espèces naturelles ou artificielles imprécises.

Il est admis en général que tous les sulfures et séléniures métalliques du type sphalérite présentent un faciès tétraédrique très net (mise à part l'existence d'autres formes que l'on peut trouver); il en est de même des chlorure, bromure et iodure cuivreux. Par contre les cristaux de carborandum Si C β sont décrits comme affectant la forme d'octaèdres avec des facettes de cube (Braekken, 1930; Reuter et Knoll, 1947) on a d'ailleurs souvent confondu avec le diamant ces cristaux octaédriques d'indice de réfraction et de dureté élevés.

Les données relatives au faciès des phosphures et arséniures manquent complètement. Selon Wolff (1954) les alliages métalliques III-V affectent les formes de deux tétraèdres, toutefois il n'en précise pas les développements relatifs.

Quant à la chalcopryrite elle affecte la forme du sphénoèdre.

2) Expériences.

Nos expériences ont porté sur ZnS, CuCl, CuBr et CuFeS $_2$.

Les blendes naturelles que nous avons étudiées étaient toutes limitées par deux tétraèdres très inégalement développés; quelquefois elles présentaient des facettes {100}. Ces blendes provenaient de Kapnick, Joplin, Binnental et Wörshofen. Les marmatites (blendes riches en fer) que nous avons à notre disposition étaient de différentes origines et présentaient avec des faces {100} soit un tétraèdre dominant soit les deux tétraèdres avec des développements presque égaux.

Les cristaux de blende obtenus par sublimation sont limités par un tétraèdre et dans le cas où la vapeur contient du fer

on observe l'apparition de faces {100} (communication de M^{me} Winterberger).

Afin de reconnaître si les tétraèdres observés appartenaien^t tous au même type, nous avons fait des déterminations de signe de la piézoélectricité (montage électrométrique). Nous avons constaté que dans tous les cas la face du tétraèdre le plus développé se chargeait positivement par compression.

Dans la littérature nous n'avons trouvé que deux déterminations du signe de la piézoélectricité de la blende : celle de P. et J. Curie (1880) sur un cristal de Picos de Europas et celle de Coster, Knol et Prins (1930) sur un cristal de Binnental. Nos déterminations portant sur une vingtaine de cristaux sont en accord avec celle des derniers auteurs mais en désaccord avec celle des premiers.

La distinction des deux tétraèdres peut également être obtenue selon Becke (1883) à l'aide des figures de corrosions. En opérant dans les mêmes conditions expérimentales que Becke nous observons sur les faces du tétraèdre le plus développé (de signe piézoélectrique positif par compression) des figures de corrosion extrêmement petites et mal formées (cliché 1) et sur les faces du tétraèdre complémentaire des figures triangulaires très nettes (cliché 2).

Nos essais sur CuCl et CuBr ont confirmé les résultats obtenus sur la blende en ce sens que tous les cristaux étudiés étaient limités par un seul et même tétraèdre : la face de ce tétraèdre se chargeait positivement par compression. Les cristaux utilisés, une trentaine, avaient en moyenne 6 mm. de côté ; ils provenaient du refroidissement d'une solution de CuCl ou de CuBr dans l'hydracide correspondant. L'addition de faibles quantités de FeCl_2 ou FeBr_2 aux solutions respectives favorisaient un accroissement de dimension des cristaux et l'apparition de facettes (100) mais le tétraèdre conservait le même signe piézoélectrique.

Les cristaux de CuCl et CuBr obtenus par sublimation avaient également la forme d'un tétraèdre mais leur petite taille ne permettait pas d'effectuer une détermination du signe de la piézoélectricité.

Les cristaux de chalcopryrite dont nous disposions provenaient de Cherokee County (Kansas); ils affectaient la forme d'un sphénoèdre dont les dimensions étaient en moyenne de 6 mm. Leur conductibilité élevée a été un obstacle à la détermination de l'identité des sphénoèdres par la piézoélectricité. Nous nous sommes alors adressés uniquement aux figures de corrosion.

Nous avons taillé sur un sommet une face parallèle à une face naturelle du sphénoèdre puis poli les deux faces parallèles pour rendre leurs surfaces comparables. Onze cristaux ainsi préparés ont été attaqués durant une minute avec de l'acide nitrique fumant à l'ébullition. Au microscope métallographique on observe alors des figures de corrosion de mauvaise qualité mais dont l'aspect est tout à fait différent sur la face naturelle et sur la face artificielle. La face naturelle était recouverte de figures arrondies, brillantes qui ressemblaient des scories tandis que sur la face artificielle les figures de corrosion étaient ternes et polygonales, et ceci pour tous les cristaux attaqués; nous en avons conclu que le sphénoèdre des cristaux de chalcopryrite étudiés était toujours du même type.

Cette étude préliminaire qui nous a montré l'identité du tétraèdre ou de sphénoèdre sur les divers cristaux était une condition nécessaire à la vérification de notre théorie morphologique, mais elle n'était pas suffisante et il fallait y ajouter la détermination des structures absolues.

Structures absolues.

Les éléments chimiques contenus dans les substances étudiées et dont les électrons K sont susceptibles d'entrer en résonance avec les rayonnements X de longueurs d'ondes usuelles sont : Zn, Fe, Cu. Nous choisissons Zn et Cu et utilisons respectivement des anticathodes d'or et de zinc.

Du point de vue technique nous nous sommes inspirés de la méthode spectrométrique par photographie déjà utilisée par Coster, Knol et Prins (1930).

Les anticathodes sont obtenues par dépôt électrolytique sur un

masse de cuivre dans le cas de l'or et sur une masse de cuivre préalablement dorée dans le cas du zinc (on évite ainsi la diffusion Zn-Cu). La couche de zinc n'a subi aucune altération sous l'influence du bombardement électronique. Nous avons utilisé un tube à rayons X dont l'anticathode se trouve loin du filament (environ 30 cm.). On évite ainsi l'échauffement très élevé du dépôt de zinc par rayonnement thermique du filament. Les expériences ont été effectuées avec un tube mis au point en ce laboratoire par MM. Z. Mihailovitch et A. Rimsky. Le foyer circulaire de 70 μ de diamètre supportait parfaitement un bombardement électronique de 50 KV et 1,5 mA durant 300 heures.

D'après le tableau I où nous indiquons les valeurs des termes de dispersion des électrons K, on voit que les rayonnements L_{α_1} de l'or et $K\beta_1$ du zinc donnent lieu au phénomène

TABLEAU I

RAYONNEMENT DE L'ANTICATHODE λ (kx)	BANDE D'ABSORPTION K λ_k (kx)	$\Delta f'$	$\Delta f''$
Au L_{α_1} : 1,273	Zn : 1,280	- 4,87	+ 3,52
Au L_{α_2} : 1,285		- 5,5	0
Zn $K\beta_1$: 1,292	Cu : 1,377	- 2,42	+ 3,22
Zn $K\alpha_1, \alpha_2$: 1,434		- 3,34	0

δ et λ_k d'après Cauchois et Hulubei (1947);

$\Delta f'$ et $\Delta f''$ d'après James (1954).

de dispersion anormale, le premier avec le zinc, le second avec le cuivre; de ce fait les intensités des deux réflexions hkl et $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ des cristaux de ZnS, CuCl, CuBr et CuFeS₂ diffèrent si la forme $\{hkl\}$ est modifiable. Par contre, avec les rayonnements L_{α_2} de l'or et $K\alpha_{1,2}$ du zinc les réflexions hkl et $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ ont même intensité et servent de témoins.

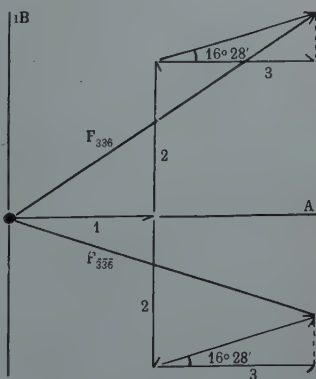


FIG. 2. — Diagramme de phase de la chalcopirite, réflexions 336 et $\bar{3}\bar{3}\bar{6}$ pour le rayonnement Zn, $K\beta_1$.

Les réflexions que nous avons étudiées sont les réflexions 333 et $\bar{3}\bar{3}\bar{3}$ pour les cristaux du groupe $F\bar{4}3m$, 336 et $\bar{3}\bar{3}\bar{6}$ pour la chalcopryrite. La concordance entre facteurs de structure calculés et intensités observées (tableau II) nous pe

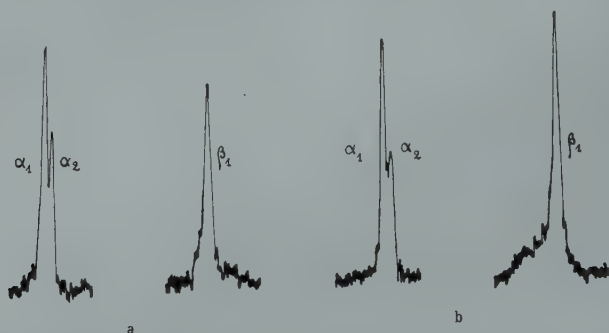


FIG. 3. — Enregistrement microphotométrique des réflexions du troisième ordre sur la face taillée (a) et la face naturelle (b) de la chalcopryrite ($ZnK\alpha_1$, α_2 et $ZnK\beta_1$).

mettent de déduire les notations du tétraèdre et du sphénoèdre naturels soit respectivement $1/2 \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ et $1/2 \{\bar{1}\bar{1}\bar{2}\}$ (pour la chalcopryrite, voir fig. 2 et 3); ces indices sont liés aux coordonnées atomiques indiquées.

Signalons que nos résultats sur la sphalérite sont en accord avec celui de Coster, Knol et Prins (1930).

TABLEAU II

CRISTAL	POSITIONS ATOMIQUES	VALEURS CALCULÉES		VALEURS OBSERVÉES
		F_{333}^2 ou $F_{\bar{3}\bar{3}\bar{3}}^2$	F_{336}^2 ou $F_{\bar{3}\bar{3}\bar{6}}^2$	I face taillée I face naturelle
ZnS	Cu (0,0,0); S ($1/4, 1/4, 1/4$)	4,7		$\gg 1$
CuCl	Cu (0,0,0); Cl ($1/4, 1/4, 1/4$)	4,6		$\gg 1$
CuBr	Cu (0,0,0); Br ($1/4, 1/4, 1/4$)	4,7		$\gg 1$
CuFeS ₂	Cu (0,0,0); Fe ($1/2, 1/2, 0$) S ($0, 23, 1/4, 1/8$)	4,3		$\gg 1$

IV. — MORPHOLOGIE DES CRISTAUX DU TYPE ZINCITE;
STRUCTURES ABSOLUES DE LA ZINCITE ET DE LA WURTZITE.

Morphologie.

Les cristaux du type zincite appartiennent au groupe $C6mc$ et sont en général limités par le prisme hexagonal de première espèce, deux hémibases et des ensembles de deux hémisocéloèdres. Les deux hémibases et les ensembles de deux hémisocéloèdres sont des formes caractéristiques de la classe de ces cristaux, elles proviennent du dédoublement des formes holoèdres modifiables : base et isocéloèdres.

Notons que pour ces cristaux la seule présence des formes modifiées ne met pas toujours en évidence l'absence de centre de symétrie, c'est par exemple le cas d'un cristal limité par le prisme et les héli-bases.

Selon la littérature (Dana, 1951, Hintze, 1930, Groth, 1906, Winchell, 1931, Doelter, 1926) le développement polaire de cristaux naturels ou artificiels type ZnO est le suivant :

ZnS et CdS ont un faciès pyramidal très prononcé, $ZnTe$ et $MgTe$ ne sont pas signalés.

ZnO et BeO ont un faciès pyramidal net qui permet de reconnaître leur classe.

D'après Groth (1906), Becke (1895), Baumhauer (1912 et 1915-1920) le faciès des différents polytypes hexagonaux de SiC_x ne manifeste pas leur appartenance à une classe non centrée, ils paraissent être limités par l'association de formes holoèdres $\{0001\}$ et $\{h0\bar{h}l\}$. Toutefois les figures de corrosion sont caractéristiques de l'absence de centre.

Le faciès de AgI (Groth, 1906) est toujours pyramidal quel que soit le mode de formation.

Les descriptions relatives à NH_4F sont sommaires.

Nos expériences ont porté sur trois espèces, la wurtzite ZnS , la zincite ZnO et le fluorure d'ammonium NH_4F .

Un échantillon de *Wurtzite*⁽¹⁾ provenant de Llalagua (Bo-

(1) Nous remercions M. J. JAGO qui a aimablement mis cet échantillon à notre disposition.

livie) se présentait sous forme d'un bloc d'où émergeaient des cristaux ayant jusqu'à 1 cm. de dimension. Ces cristaux n'étaient pas homogènes mais constitués par un assemblage de lamelles en positions de macles (0001). Chaque lamelle était limitée par deux hémibases de dimensions différentes et hémisocéloèdre $1/2 \{10\bar{1}1\}$. Étant donné la rareté des échantillons de wurtzite nous n'avons pu prélever que trois de ces lamelles monocristallines; deux ont été détruites lors des essais de détermination du signe de la piézoélectricité, la troisième a été réservée à l'étude de diffraction anormale.

Les cristaux de *zincite* ZnO provenaient d'un four à zinc où émergeaient d'une gangue sur laquelle ils étaient fixés par leur grande hémibase. Les autres faces observées sont celles du prisme $\{10\bar{1}0\}$, de trois hémisocéloèdres $1/2 \{10\bar{1}1\}$ et $1/2 \{20\bar{2}1\}$ et d'une petite hémibase.

La trop grande conductibilité électrique des cristaux a rendu impossible la détermination du signe piézoélectrique. Par contre les figures de corrosion, obtenues dans l'acide chlorhydrique concentré froid, ont révélé sur une quinzaine de cristaux que l'hémibase de plus petit développement appartenait toujours à la même forme et de même pour les hémisocéloèdres: les figures de corrosion réalisées sur la petite hémibase sont polygonales et bien formées (cliché 3), tandis que celles sur l'hémibase de plus grand développement sont petites et mal formées, elles ressemblent à celles produites sur le tétraèdre naturel de blende (cliché 1). Sur les faces de clivage $\{10\bar{1}0\}$ les figures de corrosion obtenues sont limitées par l'hémisocéloèdre $1/2 \{10\bar{1}1\}$ de même notation que celui qui limite les cristaux (cliché 4).

La cristallisation du *fluorure d'ammonium* dans l'alcool méthylique donne des cristaux de développement pyramidal à un seul hémisocéloèdre, un prisme et deux hémibases inégalement développées (cliché 5).

Par sublimation lente ($400^{\circ}\text{--}500^{\circ}\text{C}$) on obtient des cristaux limités par un prisme et les deux hémibases (cliché 6). On pourrait alors penser que le développement polaire dans le cas de la cristallisation dans l'alcool méthylique est dû aux molécules

de solvant; il n'en est rien, car on peut obtenir des facettes l'hémiisocéloèdre en phase vapeur en soumettant les cristaux obtenus à des fluctuations de température (Méthode de « Tempering » de Stranski et Honigmann, 1948).

Structures absolues.

Nous avons déterminé les structures absolues de la wurtzite et de la zincite en utilisant les rayonnements $L\alpha_1$ et $L\alpha_2$ de l'or (caractéristiques de dispersion tableau I, page 503). Pour NH_4F il n'a pas été possible de faire de telles expé-

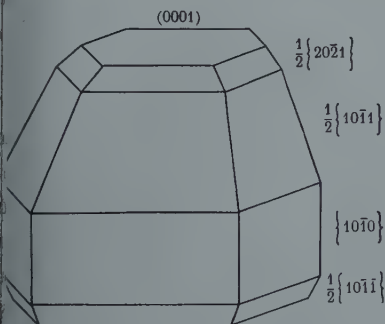


FIG. 4. — Indices des faces de la zincite et de la wurtzite après l'établissement de leur structure absolue.

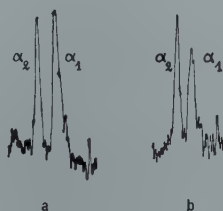


FIG. 5. — Enregistrement microphotométrique des réflexions du sixième ordre sur les deux hémibases de la zincite. Rayonnement $L\alpha_1$ et $L\alpha_2$. a : petite hémibase, b : grande hémibase.

rences en raison de la position des bandes d'absorption de ces éléments dans les grandes longueurs d'ondes.

Nous avons comparé les intensités des taches de diffraction du sixième ordre obtenues à partir des deux hémibases aux valeurs des facteurs de structure F_{0006} et $F_{000\bar{6}}$ calculées en tenant compte de la dispersion anormale et avec les coordonnées atomiques indiquées dans le tableau III. La concordance entre valeurs observées et calculées est obtenue (tableau III) en notant l'hémibase de plus petit développement (0001), les deux hémiisocéloèdres les plus développés $1/2 \{20\bar{2}1\}$ et $1/2 \{10\bar{1}1\}$ (fig. 4).

A titre d'illustration nous donnons (fig. 5)

TABLEAU III

CRISTAL	POSITIONS ATOMIQUES			$F^2_{0006}, F^2_{000\bar{6}}$ CALCULÉ	$\frac{I \text{ PETITE } 1/2 \text{ BASE}}{I \text{ GRANDE } 1/2 \text{ BASE}}$
	Zn	O	OU S		
Zincite	1/3 1/3 0	1/3 2/3 3/8		1,3	$\gg 1$
Wurtzite	1/3 1/3 0	1/3 2/3 3/8		1,8	$\gg 1$

l'enregistrement microphotométrique des réflexions du sixième ordre sur les plans parallèles aux deux hémibases de la zincite.

V. — INTERPRÉTATION DU DÉVELOPPEMENT DES FORMES HÉMIÈDRES DES CRISTAUX ÉTUDIÉS.

1. Types sphalérite et chalcopryrite.

Les considérations faites sur le type sphalérite sont valables mutatis mutandis, pour le type chalcopryrite ; aussi nous nous bornerons à l'étude du premier.

D'après Hartman (1953, p. 39) les chaînes de liaisons périodiques (P B C) ont comme directions moyennes celles des diagonales des faces du cube.

Les formes d'équilibre, appelées F, sont alors celles de notation $1/2 \{111\}$ et $1/2 \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ puisqu'elles contiennent trois P B C. Leur croissance a lieu couche après couche par germination à deux dimensions ; pour les types en question il s'agit de couches doubles anion-cation comme le montre la projection du type blende sur $(\bar{1}10)$ (fig. 6) ; ces doubles couches constituent des unités de croissance. Toutes les autres formes cristallographiques ne peuvent exister en milieu pur puisque la croissance procède soit par chaîne, faces S, soit par fixation directe, faces K.

Les deux tétraèdres $1/2 \{111\}$ et $1/2 \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ ne se distinguent en rien du point de vue énergétique. En effet le

énergies de sédimentation sur les faces de ces deux formes sont rigoureusement identiques (Hartman, 1956), même que ces faces soient limitées par des atomes différents (cf. fig. 6); il en est de même des énergies d'activation de formation des germes à deux dimensions au sens de Volmer (1939) ou de Stranski et Kaishev (1935). Cette conclusion est due au fait

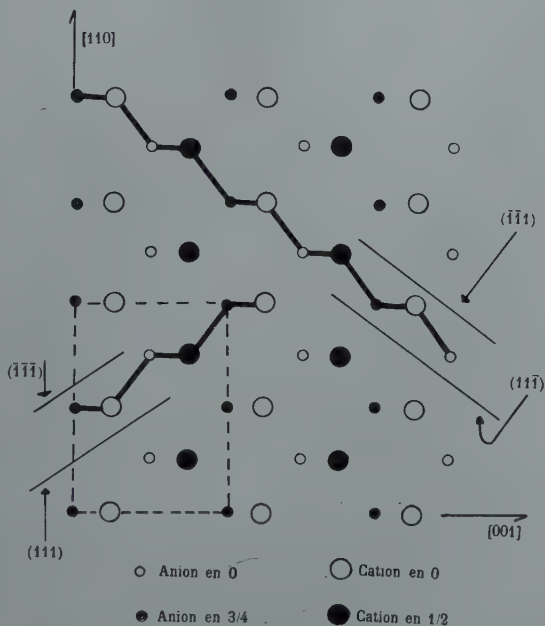


Fig. 6. — Projection sur $(\bar{1}10)$ de la structure type blendé.
 Les coordonnées choisies sont celles du tableau 2.

déjà signalé (Kern, Monier, 1955) suivant lequel on attribue aux surfaces cristallines des propriétés idéales. La considération de la polarisation des ions situés dans les faces permet de distinguer les deux tétraèdres (Kern, Monier, 1956).

L'étude expérimentale des structures absolues nous indique la notation de la forme la plus développée des cristaux étudiés et les considérations énergétiques sur la croissance l'élément chimique contenu dans la couche la plus externe de cette forme (tableau IV).

TABLEAU IV

CRISTAUX	Zn S	Cu Cl	Cu Br	Cu Fe S ₂
Forme la plus développée.....	$\frac{1}{2}\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$	$\frac{1}{2}\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$	$\frac{1}{2}\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$	$\frac{1}{2}\{\bar{1}\bar{1}\bar{3}\}$
Élément contenu dans la couche externe.....	S	Cl	Br	S

Ce sont les anions qui occupent la couche externe ; leur polarisabilité est d'ailleurs bien supérieure à celle des cations correspondants. Ainsi est confirmée notre hypothèse (Kern Monier, 1955) selon laquelle la face de plus petite vitesse normale de croissance nécessite la plus grande énergie d'activation de dépolarisation.

Dans le cas de Si C β le développement égal des deux tétraèdres peut s'interpréter par la faible différence de polarisabilité du silicium et du carbone, auquel peut s'ajouter un deuxième effet celui de la température de formation très élevée : le rapport de l'énergie d'activation de dépolarisation à l'énergie moyenne (kT) devient faible et les deux formes $1/2\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ et $1/2\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ tendent alors à avoir des développements de faces de plus en plus semblables.

Nous nous sommes bornés à l'étude des faces F des différents cristaux puisque ce sont pratiquement les seules qui manifestent mais notre interprétation des formes hémiedrales s'applique également aux faces S et K.

2) Type zincite.

Les chaînons constitutifs des P B C sont les mêmes que pour le type blende mais les directions moyennes des chaînes inclinées dans le tableau V sont ordonnées différemment.

Les faces F croissent couche après couche, et les couches elles-mêmes sont constituées par des couches doubles anioniques.

cations représentées sur la fig. 7 qui est une projection parallèle au plan $(11\bar{2}0)$.

TABLEAU V

FACES F	P B C CONTENUS DANS LES FACES
$(0\ 0\ 0\ 1)$	$[10.0]$, $[01.0]$, $[0\bar{1}.0]$
$(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$	$[0\bar{1}.0]$, $[00.1]$
$(1\ 0\ \bar{1}\ 1)$	$[0\bar{1}.0]$, $[1/3\ 2/3.1]$

Les autres faces ne sont pas stables en milieu pur et nous ne les étudierons pas.

Comme pour le type blende les formes complémentaires

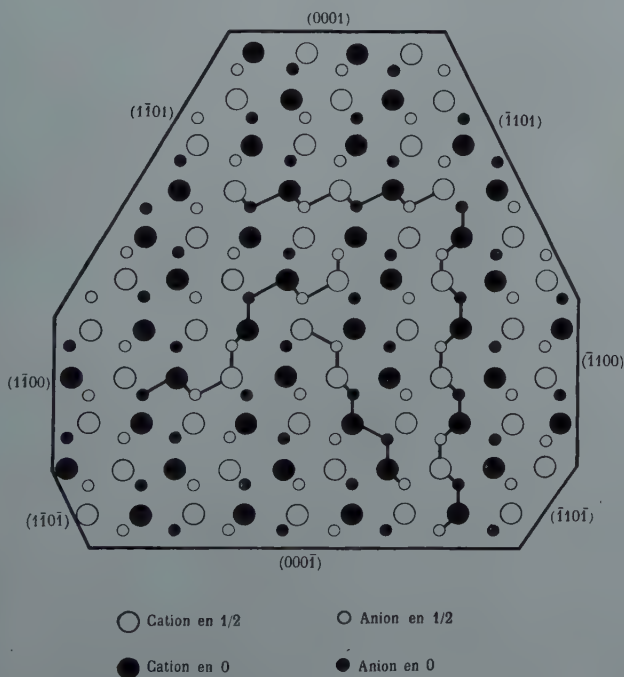


FIG. 7. — Projection sur $(11\bar{2}0)$ de la structure type zincite. Les coordonnées choisies sont celles du tableau 3.

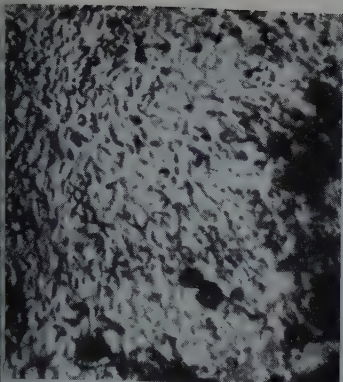
résultant des formes holoèdres modifiables ne se distinguent pas du point de vue énergétique si l'on néglige les effets de polarisation et de contraction de surface. Or les déformations sont les plus importantes sur les faces terminées par O pour ZnO et par S pour ZnS, S et O étant les éléments les plus polarisables; il en résulte que les formes $1/2 \{000\bar{1}\}$ et $1/2 \{10\bar{1}\bar{1}\}$ (fig. 7) présentent une énergie d'activation de dépolarisation plus grande que les formes complémentaires $1/2 \{0001\}$ et $1/2 \{10\bar{1}1\}$. On conclut donc au développement hémiedre représenté par les limites de la figure; le polyèdre obtenu correspond au point de vue notations et développement à celui des cristaux étudiés.

Dans le cas de NH_4F nous n'avons pu établir la structure absolue mais on doit s'attendre lors d'une croissance en phase vapeur à ce que de deux formes complémentaires, la plus développée soit celle dont les deux faces contiennent l'ion NH_4^+ qui est plus polarisable que F^- . Avec les mêmes coordonnées que précédemment $1/2 (0001)$ doit être plus développée que $1/2 (000\bar{1})$. Remarquons que dans le cas de la cristallisation dans un alcool le phénomène ne peut qu'être accentué par suite d'un blocage de $1/2 (0001)$ résultant de la formation de liaison $\text{NH} - \text{OH} - \text{R}$ entre H de NH_4^+ et OH de l'alcool. Dans le cas d'une croissance à partir de solutions aqueuses le phénomène doit être plus complexe puisqu'il y a également possibilité de liaisons $\text{F} - \text{H}$.

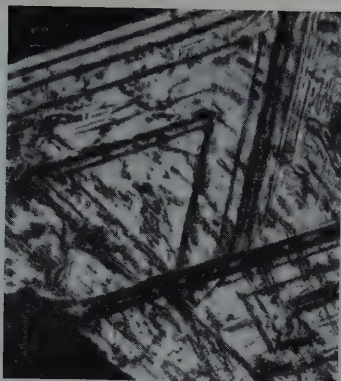
Pour les cristaux de carborundum α qui ne révèlent pas leur hémiedrie par leurs formes les mêmes remarques que celles faites pour le carborundum β sont valables.

Légendes des photos.

- PHOTO 1. — Figures de corrosion sur la face du tétraèdre de blende dont le signe piézoélectrique est positif par compression.
 PHOTO 2. — Figures de corrosion sur la face du tétraèdre de blende dont le signe piézoélectrique est négatif par compression.
 PHOTO 3. — Figures de corrosion sur l'hémibase de petit développement de la zincite.
 PHOTO 4. — Figures de corrosion sur la face de clivage $\{10\bar{1}0\}$ de la zincite.
 PHOTO 5. — Cristaux de NH_4F à partir de CH_3OH .
 PHOTO 6. — Cristaux de NH_4F à partir de la phase vapeur.



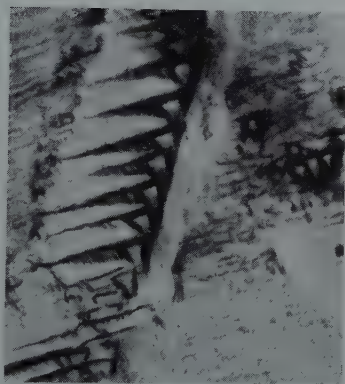
1



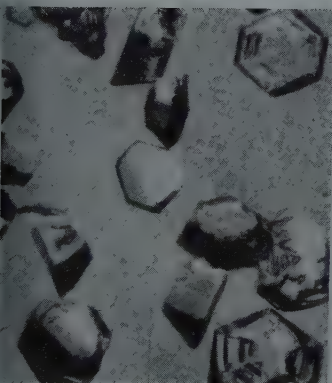
2



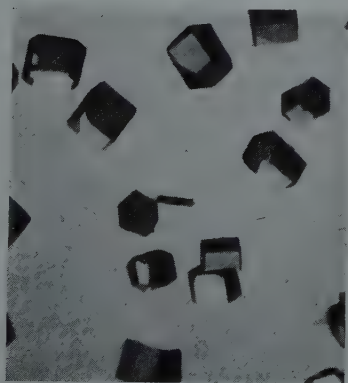
3



4



5



6

Remerciements.

Nous tenons à remercier MM. les professeurs R. HOCART, J. WYART pour les conseils éclairés qu'ils nous ont prodigués. M. H. CURIEN, maître de Conférences, dont les suggestions relatives à la détermination des structures absolues nous ont été très précieuses; M. le Dr HARTMANN (Groningen) et M. A. RIMSKY, attaché de Recherches, qui nous ont fait bénéficier de leur savoir.

BIBLIOGRAPHIE

- BECKE, F. (1883). — *Miner. Petrogr. Mitt.*, 457.
 — (1895). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 24, 537-42.
 BIJVOET, J.-M. (1954). — *Nature*, G. B., 173, 888, voir aussi article général: (1955) *Endeavour*, G. B., 25, nos 54, 71.
 BRACKKEN (1930). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 75, 572.
 CAUCHOIS, HULUBEI (1947). — *Constantes sélectionnées*, Hermann, Paris.
 COSTER, KNOLL et PRINS (1930). — *Z. phys.*, Dtsch., 63, 345.
 CURIE J. et P. (1880). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 91, 383.
 DANA (1951). — *System of Mineralogy*.
 DOELTER (1926). — *Handbuch Mineralchemie*, Dresden.
 EVANS, R. C. (1952). — *An introduction to crystal chemistry*, Cambridge.
 FRIEDEL, G. (1913). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 157, 1533.
 GROTH (1906). — *Chemische Kristallographie*, Leipzig.
 HARTMAN, P. (1953). — Thèse, Groningen.
 — (1956). — *Acta Crystallogr.* (sous presse).
 HINTZE (1930). — *Handbuch der Mineralogie*, Berlin.
 JAMES, R. W. (1954). — *The optical principles of the diffraction of X-rays*.
 KERN, MONIER (1955). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 240, 2430.
 — (1955). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 78, 585.
 — (1956). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 129.
 MONIER, KERN (1955). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 241, 69.
 REUTER, KNOLL (1947). — *Naturwissenschaften*, Dtsch., 34, 372.
 STRANSKI, HONIGMANN (1948). — *Naturwissenschaften*, Dtsch., 35, 156.
 STRANSKI, KAISCHEW (1935). — *Phys. Z.*, Dtsch., 11, 393.
 VOLMER, M. (1939). — *Kinetik der Phasenbildung*, Dresden.
 WINCHELL, A. M. (1931). — *The Microscopic Characters of artificial inorganic Solids*, Wiley, New-York.
 WOLFF G. (1954). — *The electrochemical Society. Enlarged Abstracts of Papers. Presented by the electronic's Division. Spring Meeting*, Chicago, 101-102.

ÉTUDE PAR ÉLECTRODÉPOSITION DE LA MORPHOLOGIE DES MONTMORILLONITES. EFFET DES CATIONS CALCIUM

PAR J. MERING, A. OBERLIN ET J. VILLIÈRE,

Laboratoire central des Services Chimiques de l'État, Paris.
Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie,
Faculté des Sciences, Paris.

Sommaire. — Le présent travail est l'application à l'étude de la morphologie des montmorillonites, d'une nouvelle méthode de préparation des échantillons pour le microscope électronique. Cette méthode de dépôt des particules, basée sur la charge électrique de ces dernières, permet de connaître sans ambiguïté la forme des microcristaux au sein de la suspension.

Les auteurs étudient l'effet des cations échangeables dans le cas de la montmorillonite de Camp Berteaux et de la montmorillonite de Wyoming. Les expériences permettent de relier les faciès observés, aux propriétés rhéologiques de ces minéraux.

L'interprétation des images de microscopie électronique obtenues à partir de suspensions contenant des particules très fines présente une difficulté fondamentale. Cette difficulté résulte des transformations que peut subir l'état de la suspension au cours de l'évaporation du liquide sur le porte-objet. En effet, la suspension passe par toutes les concentrations avant d'être séchée. Au cours de l'évaporation plusieurs facteurs peuvent intervenir, les trois principaux sont :

- a) L'action de la membrane-support,
- b) L'action de l'interface liquide-air,
- c) L'interaction mutuelle entre les particules.

Si le premier facteur (s'exerçant sous forme d'attraction *s-à-vis* des particules) est prépondérant, l'aspect des microcristaux déposés a des chances de traduire fidèlement leurs formes et dimension au sein de la suspension.

Les effets *b* et *c* tendent au contraire à agglomérer les par-

ticules et même à créer des ensembles organisés sans rapport direct avec le faciès préexistant dans la suspension diluée. C'est ce que nous avons montré dans nos précédentes observations sur la montmorillonite et l'hectorite saturées par des cations Na⁺ et Ca²⁺ (1).

Dans le cas de la montmorillonite Na, le séchage conduit toujours à la formation de membranes continues, au sein desquelles les particules primaires sont fortement orientées et ne sont pas visibles en microscopie électronique. Parfois, lorsque qu'on utilise des suspensions de très faible dilution, les membranes prennent l'aspect de films monocristallins de contours délimités (plaquettes hexagonales pour la montmorillonite). Les dimensions de ces fragments sont dix à vingt fois plus grandes que celle des éléments dispersés.

En ce qui concerne la montmorillonite et l'hectorite nous avons montré précédemment qu'on pouvait rendre l'effet de traction du film-support prépondérant en affaiblissant l'interaction mutuelle des micelles. Ceci permettait l'observation directe des particules élémentaires. Ce résultat a été atteint en opérant une conversion ménagée de la suspension alcaline en suspension acide, avant de la déposer sur le porte-objet.

Le problème général demeure néanmoins celui d'une préparation présentant le maximum de fidélité entre la forme des particules observées et celle des particules en suspension.

Pour obtenir ces résultats, il suffit de créer ou d'augmenter l'attraction exercée par la membrane-support sur les éléments en suspension.

La méthode utilisée dans ce but est applicable à toutes les suspensions de particules chargées électriquement.

Elle consiste à déposer et faire adhérer les particules sur une membrane conductrice par l'action d'un champ électrique agissant durant un temps très court.

Dans le présent travail la membrane est un film de carbone déposé sur un porte-objet métallique. L'ensemble sert d'anode.

(1) MATHIEU-SICAUD, A., MÉRING, J. et PERRIN-BONNET, I. (1951). *Bull. franç. Minér. Crist.*, 74, 439.

la cathode étant un fil de platine. Les deux électrodes verticales, séparées par une distance de deux centimètres, sont immergées dans de l'eau bidistillée. On leur applique une tension continue de l'ordre de 110 V. Une goutte de suspension est versée entre les deux électrodes. La concentration de cette suspension est choisie de façon que le courant d'électrodéposition ne dépasse pas 100 μ Amp. La durée de passage du courant est de l'ordre de plusieurs secondes.

Afin d'empêcher les particules déposées de se détacher, la suspension est remplacée par un bain d'eau bidistillée, sans interrompre l'application de la tension. Cette dernière opération élimine la couche de suspension liquide adhérant au porte-objet. L'eau de rinçage est éliminée par drainage sur un papier filtre.

En opérant ainsi les effets *b* et *c* indiqués précédemment sont supprimés. En effet on évite le passage par les états de concentration croissante d'un gel.

APPLICATION A LA MONTMORILLONITE DE CAMP-BERTEAUX.

La méthode a été appliquée d'une part à l'examen de la fraction fine de la montmorillonite Na, d'autre part à l'étude des effets de saturation par $\text{Ca}(\text{OH})_2$ d'une suspension acide de la même fraction.

1° *Montmorillonite Na*. — Dans ce cas la technique habituelle de dépôt des suspensions conduit à l'effet mentionné plus haut (film continu). La figure 1 montre l'image obtenue par électrodéposition, effectuée pendant un temps très court (10 secondes). L'image est identique à celle obtenue pour la montmorillonite H (*loc. cit.*, 1951); elle fait donc apparaître les particules primaires isolées (flèches sur le cliché).

La nouvelle technique présente donc l'avantage d'éviter la conversion à l'état acide d'une suspension alcaline, opération assez longue et délicate, lorsqu'on veut éviter la floculation. D'autre part cette conversion est difficilement applicable aux argiles chimiquement fragiles comme l'héctorite.

Il convient toutefois de tenir compte du risque que présente une électrodéposition trop longue. La figure 2 est relative à un temps d'électrodéposition de cinq minutes. Ce cliché montre que lorsqu'on prolonge la durée, les particules qui arrivent au

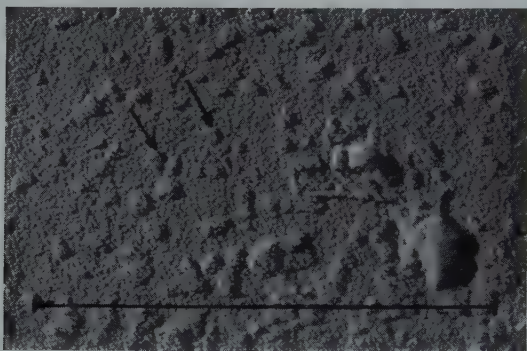


FIG. 1. — Montmorillonite de Camp-Berteaux Na.
Dépôt 10 secondes.

contact de la membrane ne se déposent plus au hasard. Les nouveaux éléments s'associent à ceux déjà fixés pour former des agrégats plats, orientés dans le plan de la préparation. Il se produit donc une réorganisation cristalline, utilisant comme éléments de mosaïque les particules primaires. On distingue

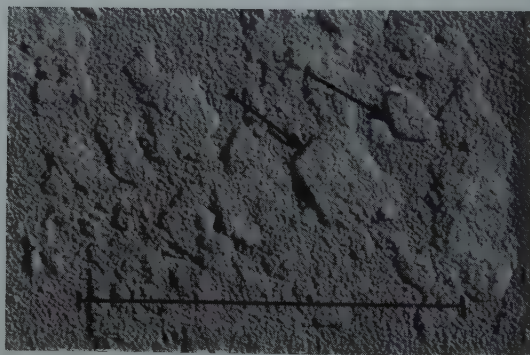


FIG. 2. — Montmorillonite de Camp-Berteaux Na.
Dépôt 5 minutes.

visement sur la figure 2 que les arêtes des agrégats forment les angles de 120° (flèches sur la figure). Ceci indique une orientation équivalant pratiquement à la constitution de cristaux uniques de taille supérieure.

2° *Effet du cation calcium.* — Dans le travail précédent (*loc. cit.*, 1951), l'effet du cation Ca, se manifestait par la formation d'agrégats à deux ou à trois dimensions selon la durée de vieillissement des suspensions et le taux de calcium ajouté.

Ces agrégats étaient supposés préexistants dans la suspension plutôt que formés au cours du séchage de la préparation, mais un doute subsistait quant à la validité de cette interprétation.

La méthode d'électrodéposition permet de lever ce doute.

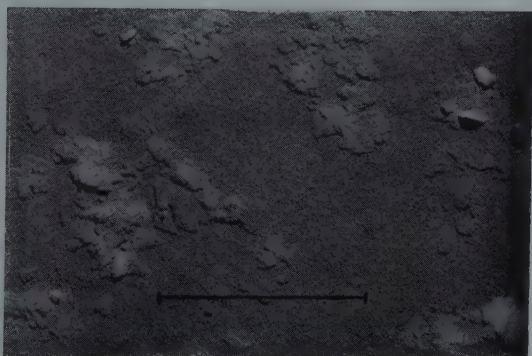


FIG. 3. — Montmorillonite de Camp-Berteaux.
Ca $1/8$ de capacité d'échange.

Les figures 3, 4 et 5 sont obtenues pour un temps de dix secondes (temps minimum pour obtenir un dépôt de particules).

Les suspensions utilisées sont celles de la fraction fine Na reconverties en acide et additionnées de quantités variables de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Chaque suspension est vieillie durant un mois pour atteindre l'effet maximum de floculation) avant d'être électrodéposée.

La figure 3 correspond à l'addition de la quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

représentant $1/8$ de la capacité d'échange totale de l'argi
On observe des agrégats bidimensionnels formés par l'ac
lement latéral des particules primaires.

Dans la figure 4 ($1/2$ de la capacité d'échange), l'effet d'

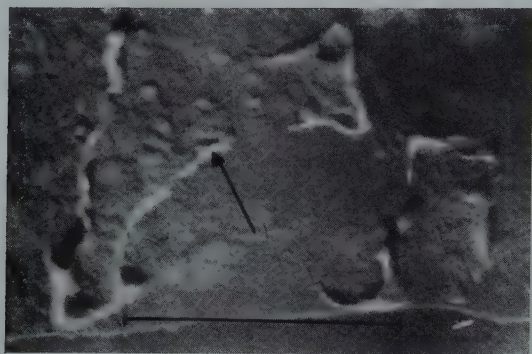


FIG. 4. — Montmorillonite de Camp-Berteaux.
Ca $1/2$ de capacité d'échange.

colement conduit à la formation de larges morceaux de me
brane (flèche sur la figure).

Dans la figure 5 (saturation de la totalité de la capaci
d'échange), la floculation se produit dans les trois dimension
(formation d'agrégats larges et épais).

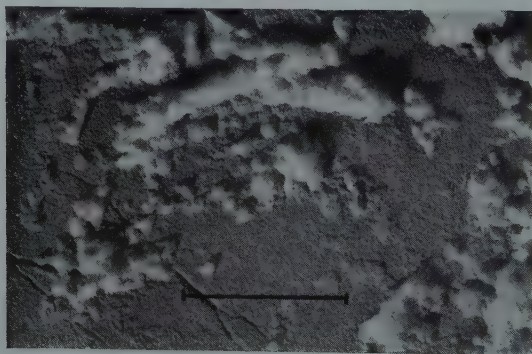


FIG. 5. — Montmorillonite de Camp-Berteaux.
Ca 1 capacité d'échange.

On retrouve donc les résultats du travail précédent (*loc. cit.*, 1951) mais sans ambiguïté, les agrégats observés, existent réellement dans la suspension.

APPLICATION A LA MONTMORILLONITE DE WYOMING.

L'application de cette méthode à une suspension de montmorillonite Na de Wyoming permet d'observer la forme très spéciale des particules de ce minéral.

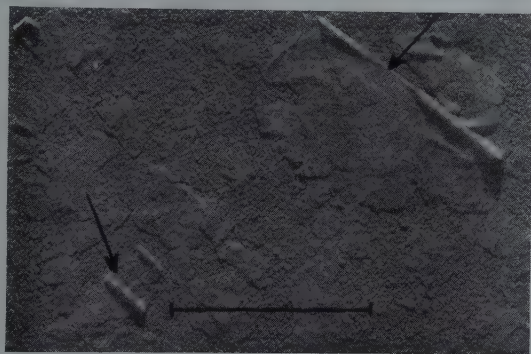


FIG. 6. — Montmorillonite de Wyoming Na.

Ces dernières (figure 6) se présentent sous forme de larges rubans (flèches sur le cliché) de très faible épaisseur (voisine de 20 Å) et facilement déformables.

L'aspect des particules observées au microscope électronique demeure inchangé lorsqu'on opère sur une suspension acide. Enfin l'addition de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à la suspension ne produit aucun effet visible au microscope électronique.

La forme des particules et leur comportement vis-à-vis des ions calcium sont à relier aux propriétés rhéologiques propres au minéral de Wyoming.

a) Les gels formés par cette montmorillonite sont plus rigides, à concentration égale, que ceux formés par d'autres montmorillonites.

b) Le minéral de Wyoming forme facilement des films

orientés solides et souples par évaporation d'une suspension.

Enfin la morphologie très particulière de cette montmorillonite pourrait expliquer également certaines de ses autres propriétés, comme par exemple, une plus grande résistance à l'attaque par un acide concentré.

CONCLUSIONS.

L'emploi de la nouvelle méthode de préparation des échantillons examinés au microscope électronique a permis :

1° de confirmer et compléter les observations précédentes (*loc. cit.*, 1951) sur le rôle des cations échangeables dans la montmorillonite de Camp-Berteaux ;

2° de comparer la morphologie de cette même montmorillonite de Camp-Berteaux à celle de la montmorillonite du Wyoming qui occupe une place particulière dans le groupe des montmorillonoïdes.

MACLES ET ORIENTATION MUTUELLE DE LA ZIRCON ET DU CORINDON

PAR H. CURIEN, A. RIMSKY ET M^{me} M. GASPERIN,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie
de la Faculté des Sciences de Paris.

Sommaire. — Au cours du refroidissement d'un matériel contenant essentiellement de l'alumine, de la zircon et de la silice, on observe parfois dans des géodes, la formation de lamelles cristallines. Ces lamelles sont constituées par des cristaux de corindon maclés et des cristaux de ZrO_2 . Les cristaux de ZrO_2 , maclés et déformés, sont orientés sur le corindon. On donne une interprétation des macles et de l'orientation mutuelle des cristaux.

I. — INTRODUCTION.

A l'occasion de la réunion du 8 décembre 1956 de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie, M. A. Jourdain a présenté un échantillon minéral artificiel, obtenu par chauffage aux environs de $1900^{\circ}C$ d'un mélange d'alumine, de zircon et de zirkite. Le traitement conduit à l'usine de la Société l'Électroréfractaire au Pontet (Vaucluse) a pour objet la fabrication du produit réfractaire livré sous la dénomination Corhart Zac. Ce produit contient couramment :

1,2 % à 2 %	de Na_2O	11 % à 14 %	de SiO_2
32 % à 36 %	de ZrO_2	~ 50 %	de Al_2O_3

Les blocs électrofondus subissent un refroidissement lent, au cours duquel peuvent se former des « retassures », géodes à l'intérieur de la masse solidifiée. C'est sur la face interne d'une de ces géodes qu'a été prélevé l'échantillon qui fait l'objet de cette étude. Il est formé d'une association de lamelles dont l'épaisseur est de l'ordre de 1 mm et la surface d'une dizaine de centimètres carrés. Ces lames ont un faciès grossièrement hexagonal et se recoupent les unes les autres pour former

un assemblage qui ne paraît satisfaire à aucune loi géométrique simple.

II. — ÉTUDE DES LAMELLES.

II. 1. — Analyse chimique.

Nous avons fait une analyse chimique de la substance constituant les lamelles :

ZrO ₂	33 %	Al ₂ O ₃	55 %
SiO ₂	9 %	Insoluble.....	3 %

Les lamelles ont donc très sensiblement la même composition que l'ensemble de la masse traitée.

II. 2. — Observation microscopique.

Au microscope ou à la loupe binoculaire, on constate que les lamelles sont en réalité formées par de longues arborescences



FIG. 1. — Arborescences de corindon apparentes sur les lamelles.
Longueur du trait : 1/10 mm.

cences plates empilées les unes sur les autres dans le sens de l'épaisseur. Les branchements de ces arborescences sont à 60°. Elles sont constituées par le corindon (fig. 1). On observe

galement d'autres arborescences plates beaucoup moins développées et de symétrie apparemment quadratique (fig. 2). L'étude aux rayons X (voir III, p. 526) montrera qu'elles sont constituées par de la zircone ZrO_2 . En lames minces taillées parallèlement au plan de la lamelle, on observe de très mauvaises extinctions pour des directions faisant des angles de 0 à 50° avec l'une des directions d'arborescence de Al_2O_3 .



FIG. 2. — Arborescences de zircone. Longueur du trait 1/10 mm.

Le système $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$ a été l'objet de quelques études dont les résultats ne sont pas toujours concordants. Il semble cependant bien établi qu'à 1900° le zircon SiO_4Zr est totalement décomposé en SiO_2 vitreux et ZrO_2 qui est quadratique à cette température (Curtis et Sowman, 1953). D'autre part (Curtis et Laurie, 1950), le mélange zircone-alumine fond à une température légèrement inférieure à 1900° C. La formation qui nous intéresse a donc certainement cristallisé à partir du mélange fondu.

II. 3. — Diagramme de Laue.

La figure 3 donne la reproduction du diagramme de Laue obtenu avec la lamelle perpendiculaire au faisceau de rayons X. On y constate l'existence d'un ensemble de taches nettes, de symétrie hexagonale, auquel vient s'ajouter un autre ensemble de taches multiples ou floues de symétrie quaternaire. Des raies de diffusion rectilignes se répartissent également suivant une symétrie quaternaire.

a) L'ensemble de symétrie hexagonale peut être reproduit exactement en superposant deux diagrammes de corindon (axe quaternaire parallèle aux rayons X incidents) tournés l'un par rapport à l'autre d'un angle de 60°. Cette rotation correspond à une macle par mériédrie réticulaire des cristaux ternaires. Les arborescences de symétrie hexagonale qui forment « l'armature » de la lamelle sont donc constituées par du corindon

monocristallin maclé, en formation dendritique, la direction d'allongement d'un dendrite étant dirigée suivant $[1\bar{1}0]$ (c'est-à-dire, contenue dans le plan de symétrie de Al_2O_3).

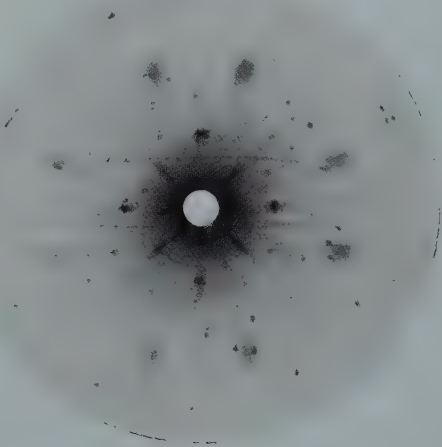


FIG. 3. — Diagramme de Laue. A l'ensemble de taches nettes de symétrie hexagonale dû au corindon maclé se superpose un ensemble de taches floues et de traînées de symétrie quaternaire.

b) Les taches multiples et floues, les traînées de diffusion, c'est-à-dire l'ensemble de symétrie quadratique qui apparaît sur le cliché ne peut donc être dû qu'à ZrO_2 . Pour le confirmer nous avons étudié, séparément, une formation dendritique du type « quadratique » (fig. 2) détachée d'une lamelle.

III. — ÉTUDE DES CRISTAUX DENDRITIQUES DE ZrO_2 .

III. 1. — Clichés de Laue.

Le diagramme de Laue de cette « formation quadratique » reproduit exactement l'ensemble des taches floues et des traînées de diffusion observées sur le cliché de la figure 3, obtenu à partir de l'association lamellaire. Ces traînées sont l'indice de déformations et tensions internes ; la multiplicité des taches

prouve que l'arborescence comprend plusieurs orientations cristallines légèrement différentes.

La zircone ZrO_2 est quadratique au-dessus de $1\,000^\circ\text{C}$ ($a = 5$; $c = 5,16\text{ \AA}$) et monoclinique à température ordinaire ($P 2_1/c$; $a = 5,21$; $b = 5,26$; $c = 5,37\text{ \AA}$; $\beta = 99^\circ 28'$), (Cohn et Tolksdorf, 1930; Ruff et Ebert, 1929). Les formations dendritiques, de symétrie externe quaternaire, sont constituées par ZrO_2 qui, à $1\,900^\circ\text{C}$, a cristallisé dans le système quadratique. Par refroidissement, la symétrie cristalline est devenue monoclinique, par déformation de la maille. Les mailles monoclinique et quadratique sont cependant assez voisines pour qu'on puisse affirmer que, au moins approximativement, chacune des directions (001) , (010) et (100) quadratiques correspond à l'une des directions (001) , (010) et (100) de la maille monoclinique, sans toutefois pouvoir préciser davantage. Le changement de phase a pu s'effectuer sans rupture de la formation dendritique, grâce à un système de macles qui n'a cependant pas entièrement réduit les tensions internes. Des clichés de diffraction des rayons X pris au rétigraphe permettent de démêler cet ensemble de macles.

III. 2. — Clichés de rétigraphe.

La maille monoclinique de ZrO_2 est telle qu'on peut envisager les divers types de macles figurant dans le tableau ci-dessous :

ÉLÉMENTS DE MACLE	INDICE DE LA MAILLE	DÉSIGNATION DE LA MAILLE MULTIPLE COMMUNE
$(10\bar{1})$	1	$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$
$(10\bar{1})$	1	$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$
(100)	3	$3 \vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$
(001)	3	$\vec{a}, 3 \vec{b}, \vec{c}$
(110)	6	$(\vec{a} - \vec{b}), 3 (\vec{a} + \vec{b}), \vec{c}$
$(\bar{1}\bar{1}0)$	6	$(\vec{a} + \vec{b}), 3 (\vec{a} - \vec{b}), \vec{c}$

Toutes ces macles sont d'obliquités très faibles. Cependant les seules qui aient été signalées dans la baddeleyite (ZrO₂ naturel) sont : (100) très commune (polysynthétique); (110) et $(\bar{1}\bar{1}0)$ commune, surtout associée à (100) ; (101) rare (cf. Dana

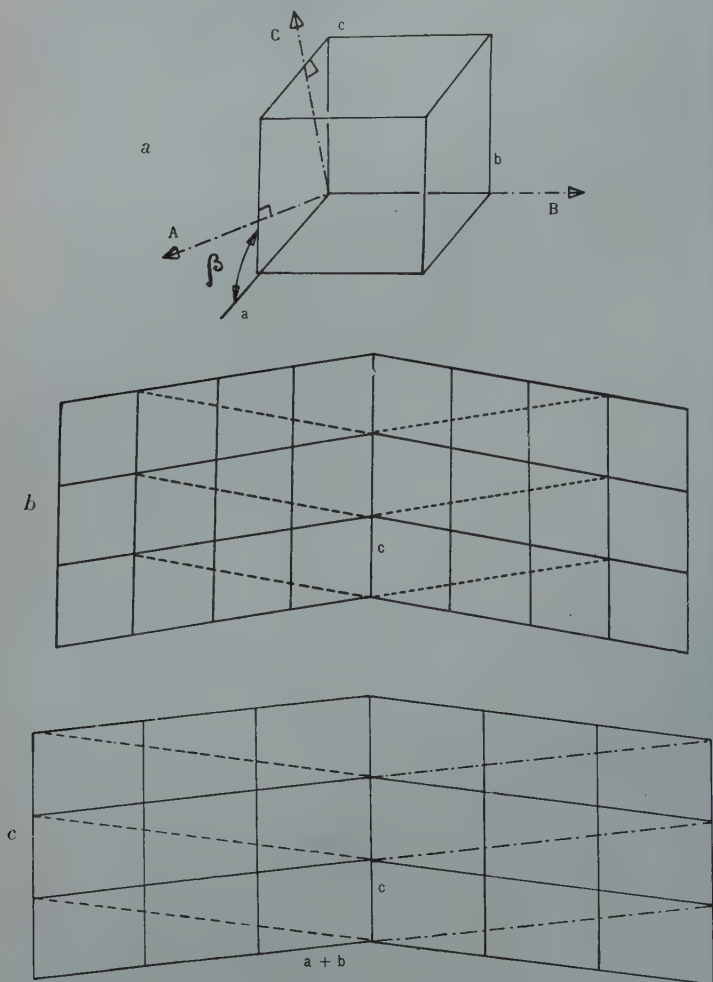


FIG. 4. — Les macles de ZrO₂ monoclinique. a) maille élémentaire ; les paramètres a , b et c sont très voisins. b) macle (100) ; la maille multiple commune est $3a$, b , c . c) macle (110) ; on a représenté la superposition des deux réseaux dans le plan $(\bar{1}\bar{1}0)$; la maille commune est $(\vec{a} - \vec{b})$, $3(\vec{a} + \vec{b})$, c .

La figure 4 illustre divers types de macle. Nous avons fait l'abord, à l'aide du rétigraphe, un cliché du plan de l'espace réciproque, passant par l'origine et parallèle au plan de la formation quadratique. Ce cliché est aisément interprétable à condition d'admettre la présence des trois individus cristallins en relation de macle.

La figure 5 donne le relevé des taches de ce cliché. Les taches notées par un point, proviennent d'un premier indi-

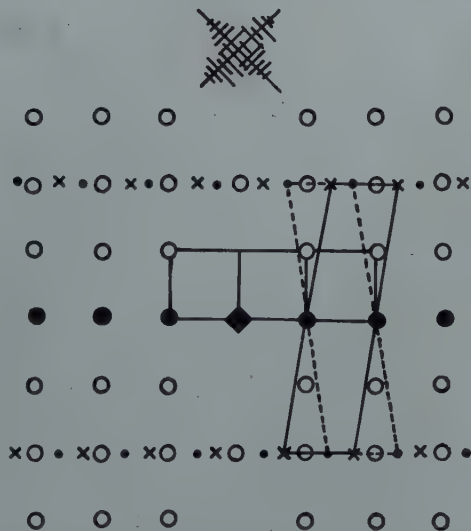


fig. 5. — Relevé des taches obtenues sur le cliché de rétigraphe correspondant au plan du réseau réciproque passant par l'origine et parallèle au plan de la lamelle. Le carré plein indique l'origine. La croix branchée indique la position des dendrites par rapport au plan du réseau réciproque.

vidu (1) : son axe $[010]$ est perpendiculaire au plan de la formation. On a tracé en pointillés deux mailles réciproques A, 2 C). L'extinction due au groupe $P 2_1/c$ supprime, en effet les taches $(h0l)$ avec l impair. Les taches repérées par une croix proviennent d'un individu (2) maculé par rapport à (1) suivant (100) . Les taches marquées d'un cercle sont dues à un individu (3) maculé par rapport à (1) (ou par rapport à (2)) suivant $(1\bar{1}0)$ (ou suivant 110). Ces taches ne sont d'ailleurs

pas exactement dans le plan. Elles s'en écartent d'autant plus que leur ordre est plus élevé. L'ensemble des taches du cliché est donc parfaitement interprété par la seule intervention des macles réputées courantes de ZrO_2 . (Nous constatons de plus que toutes les extinctions propres en groupe $P 2_1/c$ sont rigoureusement satisfaites.)

En fait, le cliché porte également une série de taches très faibles qui se déduisent exactement des taches décrites ci-dessus, par une rotation de 90° autour du centre. L'explication en est aisée. Au passage par la température de $1\,000^\circ\text{C}$, le zircon quadratique est devenue monoclinique. Une partie des tensions causées par la déformation de la maille a été réduite grâce à la formation des macles décrites. Mais la nucléation de la phase monoclinique à partir de la phase quadratique a pu se produire simultanément en plusieurs points. L'ensemble des cristaux (1) + (2) + (3) a donc pu prendre par rapport à la matrice quadratique l'une ou l'autre des deux orientations équivalentes à 90° . Naturellement, dans un échantillon l'une des deux orientations peut être très largement prépondérante. C'est le cas du cliché schématisé par la figure 5, où les taches (qui n'ont pas été reportées) correspondant à la deuxième orientation, sont très faibles. Ceci explique aussi le fait que dans les diagrammes de Laue de l'association complète $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2)$ (voir II. 3, p. 525), l'ensemble des taches traînées dues à Al_2O_3 , n'a pas toujours exactement la symétrie quadratique.

Pour divers échantillons, les emplacements de taches restent naturellement bien fixes par rapport aux taches de Al_2O_3 , mais certains groupes de taches peuvent prendre des intensités plus importantes : ceci provient de développements différents des divers individus formant les macles, ou d'un groupement par rapport à celui à 90° .

Les clichés de rétigraphe correspondant aux strates (1) et (2) du réseau réciproque, parallèles à la strate 0 décrite au début de ce paragraphe, confirment les résultats énoncés.

Une deuxième série de clichés obtenus en faisant tourner la « formation quadratique » de ZrO_2 autour d'une direction

d'arborescence permet de préciser que cette direction est dirigée suivant $[011]$ de l'individu (3), c'est-à-dire, voisine des directions $[101]$ de l'individu (1) et $[\bar{1}01]$ de l'individu (2). On en conclut que, au-dessus de $1\ 000^\circ\text{C}$ (phase quadratique), les directions d'allongement dendritique correspondent aux directions $[110]$. La structure atomique de ZrO_2 est très voisine de celle de la fluorine. Ces directions (110) sont donc les directions des chaînes PBC définies par Hartman et Perdock (1955). Ce qui semble naturel.

IV. — ORIENTATION MUTUELLE DE ZrO_2 ET Al_2O_3 .

Les observations optiques et les études aux rayons X, exposées en II et III, permettent de déterminer l'orientation de la « formation quadratique » de ZrO_2 par rapport à Al_2O_3 naclé.

L'une des directions dendritiques de la formation de ZrO_2 (110) de Al_2O_3 , (c'est aussi une direction d'allongement dendritique de Al_2O_3). L'autre direction dendritique de ZrO_2 , à 90° , correspond donc à une direction dans le corindon, qui est la trace du plan de macle $(1\bar{1}.0)$ sur le plan horizontal (fig. 6).

L'accroissement ZrO_2 , Al_2O_3 s'est fait à haute température ($1\ 900^\circ$), ZrO_2 étant sous forme quadratique. Il est raisonnable de supposer que l'axe quaternaire cristallin est alors perpendiculaire au plan de la formation (c'est-à-dire, parallèle à l'axe sénaire de Al_2O_3). (On pourrait évidemment aussi supposer que l'axe quaternaire est couché dans le plan de la formation correspond à la trace sur le plan (00.1) du plan de symétrie dont la symétrie quaternaire externe serait alors due à

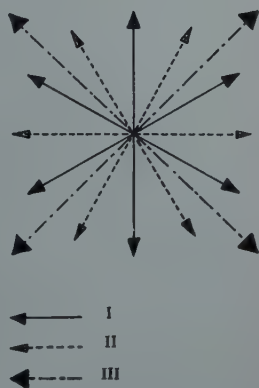


FIG. 6. — Orientation mutuelle de ZrO_2 et Al_2O_3 .
I : traces, sur le plan de la lamelle, des plans de symétrie de Al_2O_3 .
II : traces des plans de macle de Al_2O_3 .
III : traces des plans principaux $[(100)$ et $(010)]$ de ZrO_2 .

haute température, à des macles (101) du réseau quadratique. Cette hypothèse un peu plus compliquée n'amène pas de modification sensible aux raisonnements qui suivent sur l'épitaxie, la différence entre a et c quadratiques n'étant que de 4 %.) Dans ces conditions, d'après les résultats de III, on voit que le p

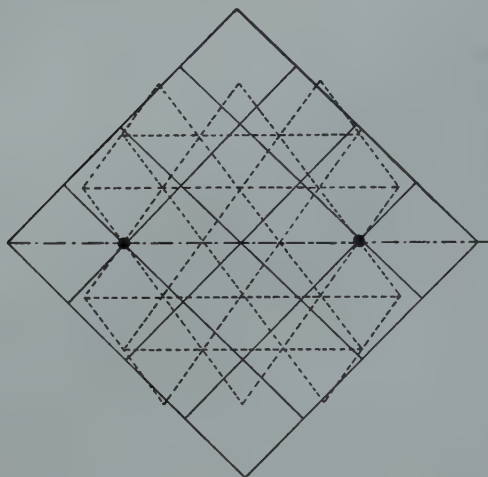


FIG. 7. — Dans le plan de la lamelle, en pointillés le réseau primitif de Al_2O_3 , en traits pleins le réseau primitif de ZrO_2 quadratique.

(00.1) de Al_2O_3 coïncide avec (001) de ZrO_2 quadratique, que la rangée $[010]$ de Al_2O_3 est parallèle à $[110]$ de ZrO_2 (fig. 7). Les paramètres de Al_2O_3 et ZrO_2 sont tels que :

$$\left. \begin{aligned} 3 a_{\text{Al}_2\text{O}_3} &= 3 \times 4,75 = 14,25 \text{ \AA} \\ 2 a_{\text{ZrO}_2} \cdot \sqrt{2} &= 2 \times 5 \times \sqrt{2} = 14,1 \text{ \AA} \end{aligned} \right\}$$

d'où l'accord de période mis en évidence sur la figure. La coïncidence réticulaire ne s'observe d'ailleurs que suivant cette seule direction. Il n'existe d'autres recouvrements réticulaires simples, ni dans le plan de la figure 7, ni en dehors du plan. On a donc affaire à une épitaxie du type *monopériodique*, qui laisserait un degré de liberté à l'orientation relative des deux espèces. Mais, en fait, cette orientation se fait de telle sorte

qu'un plan de symétrie d'une espèce ($[110]$ pour ZrO_2 quadratique) coïncide avec un plan de symétrie de l'autre $[11.0]$ pour le corindon. Par la considération des structures atomiques, on peut chercher à expliquer cette orientation relative bien déterminée, notamment la coïncidence des plans de symétrie, que rien ne justifie du point de vue purement géométrique (réticulaire).

Si nous considérons la structure du corindon, nous remarquons qu'en dehors des plans parallèles à (00.1) les seuls plans

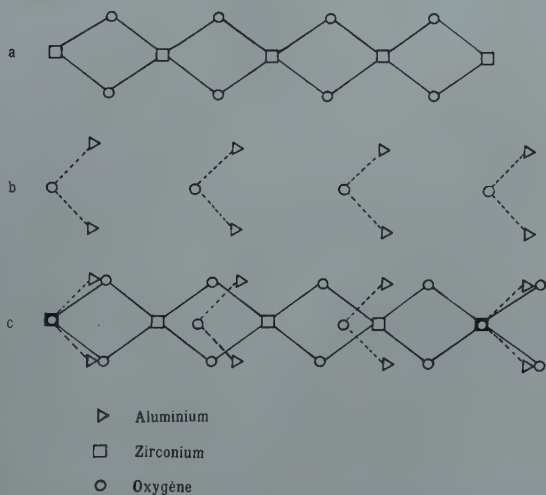


FIG. 8. — a) Chaîne d'atomes à courtes liaisons dans le plan (110) et la direction $[110]$ dans ZrO_2 quadratique. b) groupes de courtes liaisons dans le plan (11.0) de Al_2O_3 . c) superposition correspondant à l'épitaxie observée.

structuraux atomiques denses sont des plans parallèles à $(1\bar{1}.0)$ qui contiennent à la fois des atomes d'aluminium et d'oxygène. Il est donc naturel de s'intéresser aux coïncidences entre plans structuraux (110) de ZrO_2 et $(1\bar{1}.0)$ du corindon.

La structure de ZrO_2 quadratique n'a pas été déterminée, ni le groupe d'espace. Cependant, celle de ZrO_2 monoclinique résulte d'une déformation d'une structure du type fluorine. Il est donc à peu près évident que c'est aussi le cas de la phase

quadratique (faibles variations de paramètres à la transformation). On peut donc supposer en bonne approximation que si les atomes de Zr sont aux sommets et aux centres des faces les atomes de O sont à peu près en $1/4, 1/4, 1/4$; $1/4, 3/4, 1/4$; $1/4, 1/4, 3/4$; $3/4, 1/4, 1/4$; $3/4, 3/4, 1/4$ et $3/4, 1/4, 3/4$. Dans ces conditions, les plus courtes liaisons dans le plan ($11\bar{0}$) et dans la direction générale $[1\bar{1}0]$ dessinent la chaîne reproduite sur la figure 8 a.

Dans le corindon, d'autre part, les plans parallèles à $(1\bar{1}0)$ contiennent des liaisons Al—O, qui se répètent par groupes de 2, suivant la direction horizontale, comme le montre la figure 8 b.

Enfin, sur la figure 8 c, nous avons superposé le plan de ZrO_2 (fig. 8 a) et celui de Al_2O_3 (fig. 8 b). La coïncidence de deux atomes de Zr avec deux atomes de Al, n'est que la conséquence de l'accord de période déjà signalé. Mais on voit qu'en plus, il y a entre les directions des liaisons, dans l'une et l'autre substance, un accord assez bon (compte tenu de l'approximation sur la structure de ZrO_2). Ce « recouvrement » de liaisons peut sans doute être invoqué pour justifier le blocage du degré de liberté laissé par les seules exigences *réseaux*.

V. — CONCLUSION.

En résumé, l'étude de cette association nous a donc permis de préciser la cristallographie de ZrO_2 et d'expliquer une épitaxie nouvelle.

Nous tenons à remercier pour leurs conseils, M. R. HOCAR, professeur à la Sorbonne; M. R. KERN, chargé de recherche et M. J.-C. MONIER, chargé de cours; M. C. GUILLEMIN a bien voulu se charger de l'analyse chimique. Le directeur et les ingénieurs de « l'Électroréfractaire » nous ont fourni très aimablement tous les renseignements susceptibles de nous aider dans ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- JOHN, W. M. et TOLKSDORF (1930). — *Z. phys. Chem., Dtsch.*, 8, 35.
- CURTIS, C. E. et LAURIE, D. (1930). — *J. amer. ceram. Soc.*, 33, 198.
- CURTIS, C. E. et SOWMAN, H. G. (1953). — *J. amer. ceram. Soc.*, 36, 190.
- HARTMAN, P. et PERDOK, W. G. (1953). — *Acta Crystallogr.*, 8, 49, 521 et 525.
- RUFF, G. et EBERT, F. (1929). — *Z. anor. allg. Chem., Dtsch.*, 180, 19.
-

STRUCTURE DES VANADITE, CHROMITE ET FERRITE MONOCALCIQUES

PAR E.-F. BERTAUT, P. BLUM ET G. MAGNANO ⁽¹⁾,
Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,
Institut Fourier, Grenoble.

Sommaire. — La méthode statistique de détermination de signes latifs (Bertaut, 1956) est appliquée à la résolution de la structure R_2CaO_4 ($R = V, Cr, Fe$; groupe $Pbnm - \frac{16}{2h}$). La figure de coordonnées de R est un octaèdre, celle de Ca est composée d'un prisme droit à base triangle et d'un triangle d'atomes d'oxygène. On a dans V_2CaO_4 $a = 10,66 \text{ \AA}$, $b = 9,20 \text{ \AA}$, $c = 3,01 \text{ \AA}$.

On montre au cours de cette étude que la méthode statistique permet encore de lever des ambiguïtés de signe là où la méthode des inégalités n'est pas applicable. Une méthode de différences est décrite pour le traitement des pseudo-symétries.

INTRODUCTION

La structure de R_2CaO_4 ($R = Fe, Cr, V$) a été résolue grâce à la méthode statistique. On a employé conjointement la méthode des inégalités pour pouvoir comparer l'efficacité des 2 méthodes. Les formules statistiques utilisées sont celles de la mémoire de l'un de nous (Bertaut, 1956 a).

Burdese (1952, a, b) a décrit des mailles orthorhombiques pour Cr_2CaO_4 ($a = 10,58 \text{ \AA}$, $b = 9,03 \text{ \AA}$, $c = 2,96 \text{ \AA}$) et pour Fe_2CaO_4 ($a = 10,60 \text{ \AA}$; $b = 9,16 \text{ \AA}$, $c = 3,01 \text{ \AA}$) et indiqué que leur classe cristalline est D_{2h} . Nous avons aisément obtenu des cristaux de Fe_2CaO_4 par synthèse directe. Mais à cause de la fluorescence de Fe dans la radiation de Cu , nous avons

(1) Boursier de Gouvernement Italien. Actuellement à l'Institut de Minéralogie, Université de Parme.

préférait étudier V_2CaO_4 , isomorphe des substances précédentes et donnant des clichés clairs.

Paramètres et groupe d'espace.

Nous disposons de monocristaux de V_2O_3, CaO , préparés par Bozon (1950). Les paramètres de la maille orthorhombique sont : $a = 10,66 \text{ \AA}$; $b = 9,20 \text{ \AA}$; $c = 3,01 \text{ \AA}$.

On a préféré ce choix d'axes au choix habituel ($b > a$) pour permettre la comparaison avec la structure de :

Ti_2O_3, CaO ($a = 9,727$; $b = 9,976$; $c = 3,13 \text{ \AA}$) décrite antérieurement (Bertaut et Blum, 1955, 1956). Alors que le groupe d'espace de Ti_2O_3, CaO est $D_{2h}^{17} - Bbmm$, le groupe probable de V_2O_3, CaO et plus généralement de R_2O_3, CaO avec $R = V, Cr, Fe$, est $D_{2h}^{16} - Pbnm$, car $(h0l)$ n'existe qu'avec $h + l = 2n$, $(0kl)$ n'existe qu'avec $k = 2n$. Le fait que les diagrammes de Weissenberg à l pair sont identiques et qu'il en est de même pour les diagrammes à l impair prouve que les atomes doivent se trouver dans les plans de symétrie m , c'est-à-dire dans les positions $4c$ des Tabl. Int. du groupe $Pbnm$. Cette constatation élimine le groupe Pbn qui présente les mêmes extinctions.

L'étude des réflexions $(hk0)$ et $(hk1)$ est donc suffisante.

Mesures d'intensité et normalisation des facteurs de structure.

L'intensité des réflexions a été estimée visuellement selon la technique des films multiples et corrigée des facteurs de Lorentz et de polarisation. Aucune correction d'absorption n'a été faite (diamètre du cristal = $0,04 \text{ mm.}$; radiation $Cu K \alpha$).

Pour les réflexions $(hk0)$ on partage l'intervalle des $\sin^2 \theta$ en 3 parties contenant un nombre égal de réflexions n . Dans chaque intervalle on évalue la moyenne des F^2 , compte tenu de leur poids statistique p ⁽¹⁾, c'est-à-dire on calcule $\frac{1}{n} \sum F^2/p$.

(1) Voir Bertaut (1956 a).

TABLEAU 1. — Facteurs de structure normalisés.

VALEURS DE $|A(hk0)|$.

h k	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
0	—	—	0,22	—	1,84	—	0,30	—	0,87	—	0,70	—	0	—
1	—	? (o)	0,33	0,28	0,45	0,68	0,62	0	1,44	0	0	0	1,73	0
2	0,70	0	0,83	0,22	0	0,45	1,97	0,54	0,77	0,86	2,15	0	1,45	0
3	—	0,40	2,61	0,49	0	0,43	2,11	0	1,06	0	1,12	0	1,61	0
4	0,26	0,70	1,42	0	0,36	0	1,19	0	0	0	1,60	0	0	0
5	—	0,41	0,84	0	0,96	0	0,64	0	1,98	0	1,50	0	2,91	
6	2,17	0,51	0,55	0,48	2,47	0,99	0,67	0,60	1,34	0	0,99	0		
7	—	0,46	0,92	0	0,71	0	0	0	1,37	0	0	0		
8	0,62	0,46	0,75	0,94	1,52	0	2,20	1,20	1,24	1,14	2,45			
9	—	1,08	2,65	0	0	0	2,51	0	0	0,89				
10	0	0	0	0,81	0,99	0	0	0						
11	—	0	0,91	0	2,15	0,97								

VALEURS DE $|A(hk1)|$.[illegible]

On obtient ainsi 3 valeurs que l'on centre ⁽¹⁾, sur les intervalles de $\sin^2\theta$, choisis précédemment. Les logarithmes de 3 points sont sensiblement alignés et le tracé de cette droite sert de courbe de correction. On divise ensuite chaque $F^2(\sin^2\theta)$ par la valeur qui lui correspond sur la courbe et par p . On obtient ainsi les valeurs « normalisées » $A^2(hk0)$ des facteurs de structure. On vérifie ⁽²⁾ que :

$$\sum A^2 = \text{nombre de réflexions, c'est-à-dire } \overline{A^2} = 1.$$

On opère de la même façon pour les réflexions $(hk1)$. Nous ne donnons pas les tableaux des A^2 , mais ceux des A que l'on en dérive (tableau 1 $|A(hk0)|$; tableau 2 $|A(hk1)|$).

ÉTUDE DE LA PROJECTION $(hk0)$.

Les intensités des réflexions $(hk0)$, à part les indices élevés ($12,5,0$ par exemple) sont très comparables à celles de la même couche du composé Ti_2CaO_4 (groupe Bbmm). Il était donc *a priori* évident qu'en projection les positions des atomes lourds ne pouvaient pas être bien différentes. Mais ce qui, à première vue apparaît comme un avantage, introduit un inconvénient majeur. Si la position des atomes lourds (en projection) est voisine d'une position réalisée dans le groupe centré Bbmm, le groupe Pbnm auquel on a affaire, s'introduit soit par de légères déviations des positions des atomes lourds de la symétrie Bbmm, soit par le fait que les atomes d'oxygène ont la symétrie Pbnm, soit enfin par une conjugaison de deux effets.

La pseudosymétrie apparaît d'ailleurs directement sur le tableau 3 où l'on a représenté la répartition des intensités selon

(1) Plus correctement il faudrait prendre dans chaque intervalle

$$\overline{\sin^2\theta} = \sum (\sin^2\theta F^2/p) / (\sum F^2/p).$$

(2) Si l'on n'obtient pas ce résultat du premier coup, on renormalise, c'est-à-dire on multiplie par une constante de proportionnalité choisie de manière qu'il soit vérifié.

la classe de la réflexion et la forme analytique qu'affecte le facteur de structure.

TABLEAU 3. — Répartition des intensités des réflexions (hkl) dans les classes.

CLASSE	INDICES (h, k)	FORME DE F OU E	ΣA^2
a	(p, p)	$\cos 2\pi hx. \cos 2\pi ky$	54,3
b	(p, i)	$-\sin 2\pi hx. \sin 2\pi ky$	60,7
c	(i, p)	»	8,1
d	(i, i)	$\cos 2\pi hx. \cos 2\pi ky$	4,4

On constate que l'intensité des raies à h impair n'atteint que 10 % de l'intensité totale des réflexions (hkl) . Ce sont précisément les cas de pseudosymétrie qui sont les plus difficiles à résoudre.

Détermination des signes.

On a déterminé les signes des réflexions à h pair par deux méthodes, la méthode statistique et la méthode des inégalités.

Méthode statistique.

Par acquit de conscience on a construit aussi le tableau des $\overline{A^4}$, car $\overline{A^4} = 3$ dans un groupe centrosymétrique et $\overline{A^4} = 2$ dans un groupe sans centre de symétrie (Bertaut, 1956 b). On a vérifié que $\overline{A^4} = 3$ pour l'ensemble des réflexions (hkl) et $(\bar{h}k\bar{l})$. (Pour $(\bar{h}k0)$ seul on obtient $\overline{A^4} = 4,05$).

On construit aussi des tableaux à double entrée, analogues aux tableaux I et II de $a(hkl) = A^2(hkl) - 1$, de $\gamma(hk) = A^2(hk0) - a(hk1)$, de $a(hk0) (-1)^{h+k}$ et de $a(hk1) (-1)^{h+k}$.

Dans les deux derniers tableaux on fait d'abord la somme des colonnes (h) et on les ajoute. On obtient ainsi les valeurs de :

$$\alpha(h) = (-1)^h \sum_k (-1)^k [a(hk0) + a(hk1)].$$

De même on forme la somme des lignes (k) dans les tableaux de $a(hk0)$ $(-1)^{h+k}$ et de $a(hk1)$ $(-1)^{h+k}$ et on les retranche pour obtenir :

$$\beta(k) = (-1)^k \sum_h (-1)^h [a(hk0) - a(hk1)].$$

Ces sommes $\alpha(h)$ et $\beta(k)$ ainsi que les valeurs de $\gamma(h)$ sont indispensables dans la détermination des probabilités signes. Elles sont représentées dans les tableaux suivants 4, 5 et 6.

TABLEAU 4. — $\alpha(h) = (-1)^h \sum_k (-1)^k [a(h, k, 0) + a(h, k, 1)]$

h	$\alpha(h)$	h	$\alpha(h)$
1.....	— 3,53	7.....	4,57
2.....	— 21,51	8.....	— 5,60
3.....	0,42	9.....	0,0
4.....	15,09	10.....	10,25
5.....	— 5,47	11.....	— 2,22
6.....	— 3,98		

TABLEAU 5. — $\beta(k) = (-1)^k \sum_h (-1)^h [a(h, k, 0) - a(h, k, 1)]$

k	$\beta(k)$	k	$\beta(k)$
1.....	3,66	6.....	11,86
2.....	3,30	7.....	5,40
3.....	— 19,22	8.....	8,96
4.....	— 1,98	9.....	— 9,19
5.....	— 13,64	10.....	3,96

h k	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	40	41	42	43
0		1,0	-0,95	0,24	2,39	-0,68	-0,91	1,0	-0,24	0,12	-0,51	1,0	-1,0	0,23
1		0,0	-2,70	-2,49	-0,93	0,47	-2,59	-0,78	-0,96	-1,11	-1,72	0,0	-1,71	-1,12
2	-2,05	0,0	0,44	-0,39	-4,00	-0,11	1,77	0,29	-0,44	0,74	2,34	-1,62	2,10	0,0
3		-1,84	6,53	-0,96	0,00	0,19	3,76	-1,13	1,13	0,0	0,48	0,0	2,58	
4	-5,39	-1,14	1,65	-0,46	-4,45	0,00	-0,24	0,0	-1,47	0,0	-0,07	0,0	0,0	
5		0,17	-2,12	-0,38	0,93	0,00	-0,59	-1,42	3,30	-1,71	1,02	0,0	7,96	
6	4,06	0,26	-0,11	0,23	6,14	-1,28	0,45	0,36	1,80	-1,58	0,98	-0,60		
7		-0,30	-1,26	-2,21	-0,52	0,00	-3,05	0,00	-2,45	0,0	-1,63	-1,0		
8	-1,86	0,57	0,57	0,89	0,76	-0,77	3,37	1,45	1,54	1,31	5,03			
9		1,16	4,54	0,0	0,0	2,00	4,66	-0,94	0,00	-0,21				
10	-6,21	-2,35	0,0	-0,89	-0,84	-1,55	-1,99	-1,00						
11			-0,09		4,65	-0,06								

RÉFLEXIONS INVARIANTES.

On déduit du tableau des $\alpha(h)$ et des formules (II-29) (II-30) que les signes $s(4, 0, 0) = -1$ et $s(8, 0, 0) = +1$ avec une probabilité voisine de 1 (signes de $\alpha(2)$ et $\alpha(4)$ respectivement). De même, du tableau des $\beta(k)$ on conclut que $s(0, 6, 0)$ est certainement négatif. Le tableau des $\gamma(hk)$ enfin indique que $s(0, 8, 0)$ est probablement négatif, (signe de $\gamma(0, 4)$) que $s(4, 6, 0)$ est positif (signe de $\gamma(2, 3)$).

RECHERCHE DES SIGNES D'AUTRES CLASSES.

Calcul des moments. — On doit calculer d'abord (cf. II-4)

$$z_4 = \sum_{j=1}^t n_j \varphi_j^4 = 8 \varphi_V^4 + 4 \varphi_{Ca}^4 + 16 \varphi_O^4$$

On utilise l'approximation (Bertaut, 1955)

$$\varphi_j = \frac{Z_j}{\sqrt{\sum_j Z_j^2}}$$

avec :

$$Z(V^{3+}) = 20; \quad Z(Ca^{2+}) = 18; \quad Z(O^{2-}) = 10$$

on a :

$$\varphi_V = 0,256; \quad \varphi_{Ca} = 0,230; \quad \varphi_O = 0,128$$

$$z_4 = 0,050.$$

On classe les réflexions $(hk0)$ dans l'ordre des intensités décroissantes et l'on détermine les signes des 20 réflexions les plus intenses en se servant des formules (II-2) à (II-25).

Illustrons par un exemple. On prend pour « réflexion référence » $(h'k'l') = (2, 3, 0)$. On cherchera d'abord réflexions de la même classe qui ont même indice k et l , c'est-à-dire de la forme $(h'', 3, 0)$ avec h'' pair. Ces réflexions sont consignées dans la première colonne du tableau 7. Dans

deuxième et troisième colonnes on a noté les valeurs de :

$$h_1 = \frac{1}{2} (h'' - h') \quad \text{et} \quad h_2 = \frac{1}{2} (h'' + h').$$

Dans les 4^e et 5^e colonnes se trouvent les valeurs correspondantes de $\alpha(h)$. Dans la 6^e colonne on rappelle la valeur de $A(h''k'l')$. Dans la 7^e on a représenté la valeur de :

$$x = z_4 [A(h'k'l') A(h''k'l')] [\alpha(h_1) + (-1)^{h'+k'} \alpha(h_2)]$$

Enfin dans la 8^e colonne on a évalué la probabilité P^+ pour que $A(h'k'l')$ et $A(h''k'l')$ aient le même signe, suivant :

$$P^+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{th} x$$

La 9^e colonne contient les conclusions . + signifie que la réflexion a le même signe que (2,3,0), — signifie le signe contraire.

Considérons aussi les réflexions de la forme $(h', k'', l') = (2, k'', 0)$ avec k'' impair auquel cas les formules (II-23) à (II-25) s'appliquent. Le tableau 8, analogue au précédent, résume les résultats. On a cette fois-ci :

$$k_1 = \frac{1}{2} (k'' - k') \quad k_2 = \frac{1}{2} (k'' + k')$$

$$x = z_4 [A(h'k'l') A(h'k''l')] [\beta(k_1) + (-1)^{h'+k'} \beta(k_2)].$$

Au début de l'analyse on se fixe une probabilité limite. Par exemple on n'accepte une conclusion que si $P^+ > 0,95$ (ou $< 0,05$). (En fait aucun des signes déterminés dans les tableaux 6 et 7 n'était faux).

Ici on est sûr des signes de (6,3,0) (10,3,0) (12,3,0) et de (2,7,0). On se servira accessoirement des signes de (8,3,0) et de (2,11,0).

Dressant des tableaux analogues pour ces réflexions on trouvera d'autres relations entre les signes et de proche en proche on trouvera les signes relatifs des réflexions fortes de la classe (p, i) .

TABLEAU 7. — Comparaison des signes de $A(h k' l')$ et de $A(h'' k' l')$
 $|A(h' k' l')| = |A(2, 3, 0)| = 2,61$.

$h'' k' l'$	h_1	h_2	$\alpha(h_1)$	$\alpha(h_2)$	$ A(h'' k' l') $	x	P+	CONCLUSION
4,3,0	1	3	— 3,53	0,42	—	—	—	—
6,3,0	2	4	— 21,51	15,09	2,11	— 10,08	0,0	—
8,3,0	3	5	0,42	— 5,47	1,06	0,83	0,83	+
10,3,0	4	6	15,09	— 3,98	1,12	2,83	1,00	+
12,3,0	5	7	— 5,47	1,57	1,61	— 1,50	0,05	—

TABLEAU 8. — Comparaison des signes de $A(h' k' l')$ et de $A(k' k'' l')$
 $|A(h' k' l')| = |A(2, 3, 0)| = 2,61$.

$h' k'' l'$	k_1	k_2	$\beta(k_1)$	$\beta(k_2)$	$ A(h' k'' l') $	x	P+	CONCLUSION
2, 1, 0	1	2	3,66	3,30	0,33	0,02	0,5	?
2, 3, 0	0	3	—	—	—	—	—	—
2, 5, 0	1	4	3,66	— 1,98	0,84	0,62	0,77	+
2, 7, 0	2	5	3,30	— 13,64	0,92	2,03	0,99	+
2, 9, 0	3	6	— 19,22	11,86	2,65	— 10,71	0,00	—
2, 11, 0	4	7	— 1,98	5,40	0,91	— 0,87	0,15	—

Choix de l'origine. — On sait que dans le système orthorhombique, 3 réflexions appartenant à 3 classes différentes peuvent être choisies arbitrairement et que ce choix fixe l'origine. Nous avons pris (2,3,0) négatif (comme dans Ti_2CaO_4), (4,4,1) et (5,6,1) positifs. Grâce à la méthode exposée plus haut et en n'acceptant que les signes pour lesquels la probabilité P^+ est voisine de 1 ou de 0, on aboutit aux relations suivantes entre signes :

$$\begin{aligned}
 +1 &= -(2,3,0) = (2,9,0) = -(6,9,0) = (6,3,0) = -(10,3,0) \\
 &= -(10,5,0); \\
 \alpha &= -(12,5,0) = (8,5,0) = -(12,1,0) = -(4,5,0) = (4,11,0) \\
 &= (8,1,0); +1 = (4,6,0) = -(0,6,0) = -(4,0,0);
 \end{aligned}$$

$$\alpha' = -(10, 8, 0) = (6, 8, 0) = (10, 2, 0) = -(6, 2, 0) = (6, 4, 0) \\ = -(10, 4, 0) = -(2, 4, 0).$$

D'ailleurs toutes les relations écrites entre signes auraient pu être établies par la relation de Sayre-Cochran-Zachariasen et, du moins jusqu'ici, notre ambition n'a été que de montrer que l'on peut établir des relations entre signes sans connaissance préalable d'aucun d'eux.

Dans les relations de signes écrites, α et α' sont des paramètres inconnus. On a d'ailleurs $\alpha = \alpha'$ (par la relation de S. C. Z. II. (I-15) à (I-17)). Mais nous ne savons pas si $\alpha = 1$ ou si $\alpha = -1$, la corrélation entre les signes des deux catégories étant faible.

Méthode des inégalités.

Entre les facteurs de structure normalisés A et unitaires U on doit avoir :

$$A = U / \sqrt{\overline{U^2}} = U / \sqrt{\sum_j n_j^2}$$

où

$$n_j = Z_j / \sum_j Z_j.$$

On a dans notre cas $\sqrt{\sum_j n_j^2} = 0,23$ de sorte qu'il est facile de passer des tableaux I et II des A(hkl) aux facteurs de structure unitaires U(hkl) par la formule :

$$U = 0,23 A.$$

L'inégalité de Harker

$$(U_H \pm U_K)^2 \leq (1 \pm U_{H+K}) (1 \pm U_{H-K})$$

a été utilisée de la façon suivante. Le premier membre est maximum lorsqu'on substitue à \pm le produit des signes $S(H)S(K)$ et l'on fait la même substitution à droite (cf. Cochran, 1952). On a donc toujours :

$$(|U_H| + |U_K|)^2 \leq 1 + S_H S_K (U_{H+K} + U_{H-K}) + U_{H+K} U_{H-K}$$

on pose ensuite :

$$S_{H+K} = \pm S_H S_K; S_{H-K} = \pm S_H S_K$$

et l'on cherche laquelle des 4 combinaisons des signes vérifie l'inégalité (la combinaison ++ étant d'ailleurs la plus probable). Exemple :

$$U_H = (10, 2, 0); U_K = (2, 3, 0); U_{H+K} = (12, 5, 0); U_{H-K} = (8, \bar{1}, 0)$$

On a en substituant les valeurs numériques :

$$1,16 \leq 1 + S(2, 3, 0) S(10, 2, 0) [S(12, 5, 0) 0,67 + S(8, \bar{1}, 0) 0,33 + 0,22 S(12, 5, 0) S(8, \bar{1}, 0)].$$

Le tableau 9 où + signifie $S_H S_K$, — signifie $-S_H S_K$, résume la discussion.

TABLEAU 9.

S^{H+K}	S^{H-K}	DEUXIÈME MEMBRE DE L'INÉGALITÉ	CONCLUSION
+	+	$1 + 0,67 + 0,33 + 0,22 = 2,22$	oui
+	—	$1 + 0,67 - 0,33 - 0,22 = 1,12$	non
—	+	$1 - 0,67 + 0,33 - 0,22 = 0,44$	non
—	—	$1 - 0,67 - 0,33 + 0,22 = 0,22$	non

La dernière colonne contient les conclusions. On a ici :

$$S(12, 5, 0) = S(2, 3, 0) S(10, 2, 0) = S(8, \bar{1}, 0)$$

Par cette méthode nous avons obtenu les mêmes relations entre signes que celles déjà écrites et qui correspondent des probabilités P voisines de 1 (ou de zéro). Mais la méthode des inégalités ne peut aller plus loin. Elle ne peut dire si le paramètre α est positif ou négatif. Avant de lever l'ambiguïté sur α , examinons d'abord sa raison d'être.

AMBIGUÏTÉ SUR α .

a) *Signification algébrique.* — Une projection $\rho(x, y)$ de la série de Fourier partielle où n'entrent que les signes sûrs montre que x_V (comme x_{Ti} dans Ti_2CaO_4) est voisin de $1/8$

$$x = 1/8 + \varepsilon.$$

1° Raies $(p, p, 0)$. — On a $\cos(2\pi hx) = \cos \frac{\pi h}{4} \cos 2\pi h\varepsilon - \sin \frac{\pi h}{4} \sin 2\pi h\varepsilon$. Les raies $h = 4n$ ne dépendent pas du sens du déplacement $\pm \varepsilon$ ($\cos 2\pi h\varepsilon$ garde son signe). Par contre les raies $h = 4n + 2$ dépendent du sens du déplacement. Ce sont précisément les raies de la catégorie α .

2° $(p, i, 0)$. — On vérifie que les raies $h = 4n$ dépendent du sens du déplacement et sont de la catégorie α .

De même les réflexions $(p, p, 1)$ avec $h = 4n + 2$ et $(p, i, 1)$ avec $h = 4n$ sont de la catégorie α .

b) *Signification géométrique.* — La chaîne que les atomes de V forment selon l'axe des x possède deux sortes de centre de symétrie (fig. 1). Les uns coïncident avec ceux du groupe,

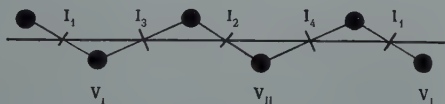


FIG. 1. — Chaîne des atomes de V selon l'axe des x .

V_I, V_{II} , atomes de V non équivalents.

I_1, I_2, I_3, I_4 , centres de symétrie de la chaîne.

I_1, I_2 , centres de symétrie du groupe.

a) et 4 b), par exemple I_1 et I_2 , les autres ne font pas partie du groupe (I_3 et I_4 par exemple). Prendre ε négatif ou positif, changer α en $+1$ ou en -1 , placer les centres I_1 et I_2 ou I_3 et I_4 dans les centres de symétrie 4 a) et 4 b) du groupe $Pbnm$, sont des opérations équivalentes.

Projection et sections de Patterson.

La projection $P(u, v)$ et les sections $P(u, v, 0)$ et $P(u, v, \frac{1}{2})$ ont été construites au photosommateur. Leur étude permet de vérifier que les coordonnées approchées obtenues des atomes lourds sont correctes, mais ne permet pas de lever l'ambiguïté sur α . En fait la projection de Patterson fournit $x_V = 1/8$.

Détermination de α par la méthode statistique.

Pour lever l'ambiguïté sur le signe du paramètre α nous allons utiliser les formules (I-11) et (II-26) qui permettent de comparer les signes de facteurs de structure de la même classe et dont les indices h et k sont différents.

Nous avons comparé d'une part les réflexions les plus fortes $(p, i, 0) : (2, 3, 0), (2, 9, 0), (6, 3, 0), (6, 9, 0)$ avec $(8, 5, 0), (12, 5, 0), (4, 11, 0)$ (catégorie α) et d'autre part les réflexions $(p, p, 0) : (4, 0, 0), (0, 6, 0), (4, 6, 0)$ avec $(6, 8, 0), (10, 2, 0)$ (catégorie α).

Montrons par un exemple la marche suivie.

On a pour $l' = 0$:

$$P(\alpha) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{th } \alpha \text{ avec :}$$

$$x = z_4 A(h'k'0) A(h''_a k''_a 0) \{ \gamma(h_1, k_1) + \gamma(h_2, k_2) + (-1)^{h'+k'} \times [\gamma(h_2, k_1) + \gamma(h_1, k_2)] \}$$

Comparons alors les réflexions $(h'k'0) = (2, 3, 0)$ dont le signe est -1 (par définition) et $(h''_a k''_a 0) = (8, 5, 0)$ dont le signe est $+1$.

On a grâce au tableau des γ (tableau 6) :

$$x = z_4 [A(2, 3, 0) A(8, 5, 0)] (-1) \alpha [\gamma(3, 1) + \gamma(5, 4) - \gamma(3, 5) - \gamma(5, 1)] = 0,33$$

Cela montre déjà que α a tendance à être positif; on compare de même $(2, 3, 0)$ à $(12, 5, 0)$ et finalement à $(4, 11, 0)$. On opère de la même façon sur les réflexions $(2, 9, 0) = (h', k', 0)$, etc. On somme alors sur toutes les réflexions ou ce qui revient au même sur les valeurs de x trouvées. On a finalement [cf. relation (I-13) et (I-14)]

$$\sum x = 3,52 \alpha = K \alpha \text{ et}$$

$$P(\alpha) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{th } K \alpha \quad (K = 3,52).$$

La probabilité pour que $\alpha = +1$ est donc pratiquement égale à l'unité.

La structure n'est pas résolue pour autant. Car jusqu'ici nous

ne connaissons que les signes des réflexions à h pair dont la symétrie est celle du groupe Bbmm. Les atomes d'oxygène ne sont pas résolus sur la projection de Fourier, formée avec les facteurs de structure à h pair. En fait ils y existent deux fois.

ÉTUDE DES RÉFLEXIONS $(hk1)$.

La série de Fourier :

$$\tau = \sum F(hk1) \exp 2\pi i \left(hx + ky + \frac{1}{4} \right) = \frac{1}{2} \rho \left(xy - \frac{1}{4} \right) - \frac{1}{2} \rho \left(xy \frac{3}{4} \right)$$

est intéressante, car elle représente la différence des densités électroniques dans les plans $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$. En effet :

$$\rho \left(xy \frac{1}{4} \right) = \nu + \tau$$

$$\rho \left(xy \frac{3}{4} \right) = \nu - \tau$$

$$\text{où } \nu = \sum F(hk0) \exp 2\pi i (hx + ky).$$

Lorsqu'on fait la synthèse de τ avec le photosommateur de von Eller, les atomes en $z = 1/4$ paraîtront donc en noir, ceux en $z = 3/4$ en blanc.

Dans la couche $(hk1)$ la situation est plus favorable, les intensités des réflexions à h impair se montant à 30 % de l'intensité totale. Les réflexions $(i, p, 1)$ proviennent surtout de l'atome de Ca. On a pris $(4, 4, 1)$ et $(5, 6, 1)$ positifs. Sur 42 réflexions observées $(p, p, 1)$ et $(p, i, 1)$ on trouve par la méthode statistique tous les signes sauf 4, et par la méthode des inégalités tous les signes sauf 14. Quant aux 17 réflexions $(i, p, 1)$ observées non nulles, la méthode statistique permet de déduire 13 signes avec une bonne certitude, alors que la méthode des inégalités ne permet pas de déduction.

Sur 12 réflexions observées $(i, i, 1)$ enfin, la méthode statis-

tique a fourni 9 signes probables avec $P > 0,6$ qui s'avèraient corrects en fin d'analyse, alors que là encore les facteurs de structure sont trop faibles pour que la méthode des inégalités soit utilisable. Dans cette dernière partie nous avons été obligés d'introduire 5 paramètres arbitraires et de les éliminer successivement.

Il n'y a pas de doute que la structure aurait pu être obtenue avec la connaissance des signes déterminés et en continuant par les méthodes usuelles de « refinement ». Mais comme certaines probabilités étaient seulement voisines de 0,60 et que nous désirions obtenir des certitudes, nous avons choisi la version suivante de la méthode de différences qui paraît être la méthode par excellence de résolution dans les cas de pseudo-symétries.

MÉTHODE DE DIFFÉRENCES

L'idée qui nous a guidés est la suivante. En retranchant des facteurs $A(hkl)$ la contribution due aux atomes de V, on obtient des facteurs de structure en général plus petits en valeur absolue que les $A(hkl)$ dont on est parti, pour les réflexions à h pair alors que les réflexions à h impair ne changent pas.

On renormalise alors le nouvel ensemble de facteurs de structure, c'est-à-dire on multiplie par une constante de proportionnalité (forcément > 1) de telle façon que leur moyenne devienne l'unité. On rehausse ainsi considérablement les facteurs de structure à h impair, ce qui améliore non seulement les probabilités statistiques, mais rend de nouveau la méthode des inégalités opérante (en passant des facteurs de structure normalisés aux facteurs de structure unitaires). Voyons maintenant le détail des opérations.

Détermination expérimentale de φ_V . — On calcule la densité au maximum de la position des atomes de V à l'aide des facteurs de structure $A(h,k,0)$ avec h pair selon :

$$\rho(x_V, y_V) = \sum_{\substack{h=2n \\ k=2n}} A(h,k,0) \cos 2\pi hx_V \cdot \cos 2\pi hy_V -$$

$$\sum_{\substack{h=2n \\ k=2n+1}} A(h,k,0) \sin 2\pi hx_V \cdot \sin 2\pi ky_V$$

On trouve numériquement :

$$\rho(x_V, y_V) = 31,09.$$

On a d'autre part ⁽¹⁾ pour h et k pair :

$$A(h, k, 0) = 8\varphi_V \cos 2\pi h x_V \cdot \cos 2\pi k y_V + R$$

et une relation analogue en $-\sin \cdot \sin$ pour h pair, k impair. R est le reste correspondant aux autres atomes. Substituant ces relations dans l'expression de $\rho(x_V, y_V)$, négligeant les produits des cos et sin avec R dont la moyenne est zéro, prenant pour les carrés des cos et sin leur moyenne $\frac{1}{2}$, on obtient aussi :

$\rho(x_V, y_V) = 8\varphi_V \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \times (\text{nombre de réflexions}) = 2 \times 55 \varphi_V$
 le nombre des réflexions générales utilisées étant 55. On a donc :

$$\varphi_V = 31,09/110 = 0,28.$$

Ce nombre est assez voisin de celui, calculé antérieurement $\varphi_V = 0,256$).

Grâce à la connaissance de φ_V , on peut maintenant retrancher la contribution des atomes de V des facteurs de structure normalisés A (ce qui ne modifie que $A(hkl)$ avec $h = 2n$). On forme le tableau des carrés de tous les facteurs de structure et on multiplie par une constante de normalisation qui est trouvée égale à 2,59 pour les réflexions (hkl) et 2,58 pour les réflexions (hkf) . Les facteurs de structure $A(hkl)$ primitifs à h impair se trouvent donc rehaussés par un facteur de $\sqrt{2,59} = 1,61$.

On opère ensuite comme plus haut, c'est-à-dire on forme les tableaux des nouveaux facteurs de structure normalisés $A'(hkl)$, des $a'(hkl) = (A')^2 - 1$, des $a'(hkl) (-1)^{h+k}$, et enfin les sommes statistiques $\alpha'(h)$ et $\beta'(k)$. Le facteur z_4 devient ici 0,069.

Les probabilités des signes des réflexions à h impair sont alors considérablement améliorées. C'est ainsi que la probabi-

⁽¹⁾ On a pratiquement $x(V_I) = x(V_{II})$; $y(V_{II}) \approx \frac{1}{2} - y(V_I)$ dans la projection : $x(V_I) = 0,105$; $y(V_I) = 0,068$.

TABLEAU 10. — $U'(hkl)$. Série différence.

h k	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	0	0	—	0,32	—	0,48	—	0	—	0,35	—	0	—
1	0	0	+0,03	0,59	+0,06	0	+0,13	0,33	+0,18	0,39	—0,27	0	+0,11
2	0	0	0	0,24	+0,21	0,20	—0,12	0	—0,03	0	0	0,47	—0,03
3	0,51	—0,05	0,40	0,40	—0,06	0	+0,20	0,39	+0,12	0	—0,28	0	—0,15
4	—0,12	0,47	+0,05	0,25	+0,14	0	0	0	—0,05	0	—0,14	0	—0,03
5	0	0	+0,15	0,23	+0,24	0	0	0,44	—0,12	0,49	—0,25	0	+0,24
6	—0,11	0	+0,16	0	—0,25	0,56	+0,20	0	—0,15	0,46	—0,27	0,28	
7	0,26	—0,20	0,55	0	0	0	—0,09	0	+0,12	0	+0,24		
8	+0,17	0,33	+0,09	0	—0,12	0,33	+0,18	0	—0,21	0			
9	0	0	+0,17	0	+0,20	0	—0,18	0,36	—0,36				
10	+0,18	0,57	+0,19	0,46	+0,16	0,46	0						
11	0	0	0,11	0	—0,12								

té pour que $A(5,2,1)$ (ancienne valeur = 0,55) ait le signe et $A(5,6,1)$ croît d'une valeur voisine de 0,5 à l'unité, de sorte que les probabilités de signes se sont effectivement transformées en certitudes.

De même pour appliquer la méthode des inégalités, on calcule de nouveaux facteurs de structure unitaires $U'(hkl)$, tenant compte de ce que :

$$U'(hkl) = A'(hkl) \sqrt{\sum n_j^2}.$$

On trouve que $\sqrt{\sum n_j^2}$ est encore égal à 0,23⁽¹⁾. Nous donnons titre d'exemple les $U'(hkl)$ dans le tableau 10. Tous les signes des réflexions à h impair du tableau 10 peuvent être déterminés par la méthode des inégalités.

Sur la synthèse de Fourier, effectuée avec les facteurs $A'(hkl)$ au photosommateur, on constate que les atomes de V ont disparu. Les atomes de Ca et d'O, situés en $z = \frac{1}{4}$ apparaissent en noir, ceux situés en $z = \frac{3}{4}$ apparaissent en blanc.

Le reste de l'étude suit les procédés classiques. On a construit la projection $\rho(x,y)$ et les sections $\rho\left(x,y,\frac{1}{4}\right)$ et $\rho\left(x,y,\frac{3}{4}\right)$ avec les facteurs de structure $F(hkl)$. Les facteurs d'agitation thermique de Debye-Waller $\exp(-q \sin^2\theta)$ ont été pris égaux à ceux trouvés dans l'étude de Ti_2CaO_4 (Bertaut et Blum, 1956). Le tableau 11 montre la valeur de q et de $\sqrt{u^2}$ où $\overline{u^2}$ est la moyenne quadratique des amplitudes thermiques ($\overline{u^2} = 3\overline{u_{\perp}^2}$). Avec ces valeurs et les coordonnées atomiques⁽²⁾, résumées dans le tableau 12, on a calculé un facteur $R = (\sum |F_{obs}| - \sum |F_{calc}|) / \sum |F_{calc}|$ égal à 0,14 pour les réflexions (hkl) et 0,15 pour les réflexions ($hk0$).

(1) La coïncidence numérique avec l'ancienne valeur de $\sqrt{\sum n_j^2}$ est purement fortuite.

(2) Elles diffèrent des coordonnées de première approximation, données par les auteurs (1955) par des déplacements de l'ordre de 0,005.

TABLEAU 11. — Amplitudes de vibration thermique.

	q	$\sqrt{u^2}$ en Å
V	0,05	0,07
Ca	0,26	0,15
O	0,51	0,22

TABLEAU 12. — Coordonnées atomiques de V_2CaO_4 .

Groupe $P6mm$ (D_{2h}^{16}), $a = 10,66$ Å; $b = 9,20$ Å; $c = 3,01$ Å.

$V = 295,2$ Å³; $Z = 4$; $D_x = 4,636$.

Toutes les positions sont en $4c$; $\pm \left(x, y, \frac{1}{4}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4} \right)$.

x	y	z	x	y	z
$V_I : 0,109$	$0,068$	$0,25$	$O_I : 0,648$	$0,289$	$0,25$
$V_{II} : 0,606$	$0,077$	»	$O_{II} : -0,016$	$0,387$	»
$Ca : 0,350$	$0,242$	»	$O_{III} : 0,225$	$0,470$	»
			$O_{VI} : -0,078$	$0,071$	»

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Les structures de Ti_2CaO_4 et de V_2CaO_4 sont comparées dans les figures 2 et 3. On constate que dans la projection les symétries des positions des atomes lourds sont les mêmes. Mais alors que Ti occupe une position d'ordre 8 et que les 2 atomes de Ti dans l'unité asymétrique de Ti_2CaO_4 se trouvent à la même cote, les atomes de V dans V_2CaO_4 occupent deux positions d'ordre 4 non équivalentes et les deux atomes de V dans l'unité asymétrique se trouvent à des cotes différentes ($\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$).

Par ailleurs les figures de coordination sont les mêmes : octaèdres d'O autour des cations trivalents V et Ti, prismes droits l'axe c à base triangulaire autour de Ca, complétés par un

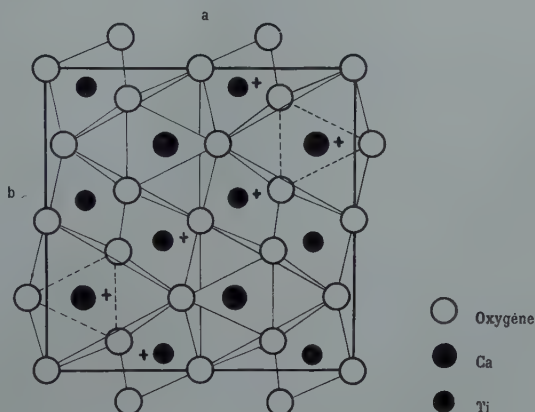


FIG. 2. — Structure de Ti_2CaO_4 .

Projection selon c ; cations en $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$ (+).

riangle d'O à la même cote que Ca, mais dont un atome O est trop loin pour participer aux liaisons (3,21 Å). Chaque atome

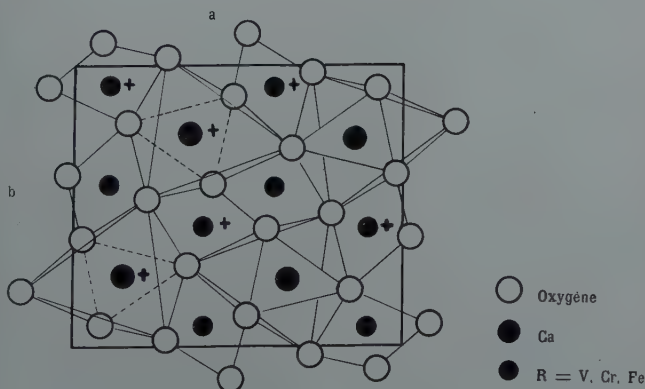


FIG. 3. — Structure de R_2CaO_4 ($\text{R} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$).

Projection selon c ; cations en $z = \frac{1}{4}$ (+) et $z = -\frac{1}{4}$.

d'oxygène a pour voisins trois atomes de V et deux atomes de Ca. Les règles de Pauling sont satisfaites si l'on attribue les indices de liaison $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{2}$ aux liaisons Ca—O et V—O respectivement.

Il est probable que pour les couples d'atomes qui se correspondent par un centre de symétrie on ait $V_I - V_I = V_{II} - V_{II}$

TABLEAU 13. — Distances interatomiques en Å.

$V_I - 2 O_I = 2,04_0$		$V_{II} - 2 O_{III} = 2,01_5$	
$- 2 O_{IV} = 2,00_2$		$- 2 O_{II} = 2,01_6$	
$- O_{IV} = 1,99_4$		$- O_{II} = 1,99_4$	
$- O_{III} = 1,98_6$		$- O_I = 2,00_1$	
$Ca - 2 O_I = 2,64_2$	} prisme	$Ca - O_{III} = 2,48_5$	} triangle
$- 2 O_{II} = 2,41_1$		$- O_{III} = 2,62_7$	
$- 2 O_{IV} = 2,39_0$		$- O_I = 3,21_6$	
$O_{II} - O_{II} = 2,59_0$		$O_{IV} - O_{IV} = 2,59_6$	
$V_I - V_I = 3,06_6$		$V_{II} - V_{II} = 3,06_3$	
$V_I - 2 V_I = V_{II} - 2 V_{II} = Ca - 2 Ca = c = 3,01$			

(2,92 Å) et $O_{IV} - O_{IV} = O_{II} - O_{II}$ ($\approx 2,60$ Å) et que les voisinages octaédriques de V_I et de V_{II} soient identiques. Il en est ainsi d'après le tableau 13 des distances interatomiques dans la limite de l'erreur sur les positions, laquelle est estimée 0,02 Å.

Les facteurs de structure calculés et observés sont résumés dans le tableau 14.

TABLEAU 14. — Facteurs de structure calculés (F_c) et observés (F_o).

Couche (hkl) : page 559.

Couche (hkl) : page 560.

h	k	F _c	F ₀	h	k	F _c	F ₀	h	k	F _c	F ₀
0	2	49,4	49,9	4	2	3,3	-	8	0	75,5	52,7
	4	23,0	18,2		3	-0,3	-		1	58,0	60,8
	6	-143,0	141,3		4	-20,4	17,2		2	20,4	31,9
	8	-44,2	32,6		5	-39,4	44,1		3	32,6	41,9
	10	-27,2	-		6	104,2	104,7		4	-2,7	-
					7	21,4	27,3		5	70,0	67,6
1	1	-1,0	-		8	47,9	50,3		6	-49,5	40,4
	2	5,0	-		9	9,4	-		7	-26,0	35,9
	3	16,4	20,1		10	26,7	21,8		8	-27,0	27,3
	4	39,2	34,5		11	39,0	37,7		9	-14,6	-
	5	19,5	19,8								
	6	-16,0	23,3	5	1	-37,3	33,3	9	1	-14,2	-
	7	-8,6	19,3		2	19,7	21,9		2	-27,1	31,6
	8	12,1	16,9		3	-12,7	20,8		3	2,3	-
	9	-25,5	32,9		4	-2,3	-		4	-3,8	-
	10	11,5	-		5	-0,7	-		5	9,0	-
	11	-9,0	-		6	34,8	39,8		6	-8,6	-
					7	4,3	-		7	-5,1	-
2	0	20,5	15,5		8	-10,4	-		8	21,8	22,1
	1	-15,0	17,2		9	11,9	-		9	-11,0	14,1
	2	34,1	38,9		10	8,6	-				
	3	-142,2	129,6		11	18,6	15,7	10	0	38,6	33,3
	4	-56,0	69,6						1	-16,5	-
	5	-38,4	40,1	6	0	-29,6	20,4		2	77,7	69,1
	6	-23,6	24,6		1	25,2	29,5		3	-37,3	33,8
	7	-33,4	39,2		2	-92,2	92,4		4	-49,7	45,1
	8	-22,1	27,5		3	96,2	97,2		5	-35,3	38,2
	9	79,2	79,5		4	38,8	52,2		6	-35,7	22,1
	10	9,2	-		5	27,5	26,7		7	-7,7	-
	11	33,5	17,6		6	22,3	25,3		8	-67,3	40,7
					7	5,3	-				
3	1	-13,0	13,9		8	65,0	61,8	11	1	1,7	-
	2	4,0	11,5		9	-63,9	58,3		2	-3,7	-
	3	18,9	24,2		10	-4,0	-		3	7,4	-
	4	10,0	-						4	-16,4	-
	5	10,3	-	7	1	0,1	-		5	10,2	-
	6	-22,7	21,3		2	-18,0	24,1		6	0,0	-
	7	-0,9	-		3	9,4	-		7	1,9	-
	8	-18,8	32,9		4	-2,2	-				
	9	8,2	-		5	11,6	-	12	0	-3,7	-
	10	-18,9	18,9		6	9,0	20,6		1	-45,3	40,8
	11	-3,2	-		7	4,8	-		2	-17,3	32,4
					8	19,4	30,5		3	-41,0	33,5
4	0	-152,6	120,7		9	-10,6	-		4	7,1	-
	1	-26,7	22,3		10	-2,6	-		5	-66,4	50,8

h	k	F_c	F_0	h	k	F_c	F_0	h	k	F_c	F_0
0	2	-84,2	75,9	4	1	-47,9	48,4	7	8	-10,6	-
	4	-108,3	104,5		2	99,9	89,4		9	21,5	24,4
	6	-38,0	32,7		3	14,5	-				
	8	48,0	50,8		4	102,1	90,3	8	1	42,8	40,8
	10	71,8	70,6		5	8,4	-		2	-31,0	37,1
					6	30,4	20,0		3	0,0	-
1	0	-37,5	-		7	34,8	35,1		4	-40,8	41,1
	1	25,6	-		8	-35,9	39,2		5	-21,8	26,1
	2	11,6	-		9	2,0	-		6	-18,6	-
	3	-70,8	63,6		10	-48,0	35,6		7	-64,0	59,1
	4	-51,0	56,9		11	0,0	-		8	18,4	-
	5	12,5	-						9	-8,8	-
	6	15,0	-	5	0	40,3	57,4				
	7	-22,5	26,4		1	-8,3	-	9	0	-27,2	32,1
	8	-20,0	29,9		2	-29,6	24,2		1	-24,9	36,1
	9	6,5	-		3	-6,2	-		2	10,4	-
	10	34,2	44,9		4	17,4	-		3	13,1	-
	11	5,7	-		5	9,5	-		4	-17,0	-
					6	-39,8	53,9		5	-26,8	39,1
2	1	-84,8	79,9		7	15,2	-		6	29,0	35,1
	2	-18,4	19,9		8	19,0	26,8		7	14,1	-
	3	-31,5	24,0		9	4,0	-		8	-8,4	-
	4	-33,0	28,9		10	-26,2	31,7				
	5	78,8	73,3					10	1	-33,6	41,1
	6	-26,0	25,6	6	1	72,4	72,6		2	-50,0	46,1
	7	53,7	53,3		2	62,2	60,3		3	-2,2	26,1
	8	0,0	-		3	32,4	34,0		4	-62,0	47,1
	9	50,5	47,5		4	57,6	49,8		5	30,0	31,1
	10	17,6	-		5	-43,2	36,5		6	-4,6	-
	11	31,3	23,8		6	10,0	-		7	35,1	31,1
					7	-49,0	54,6				
3	0	34,4	40,4		8	-26,0	35,8	11	0	14,8	-
	1	-76,9	74,9		9	-42,5	35,3		1	-17,8	-
	2	36,0	30,6		10	-50,0	33,9		2	-25,0	24,1
	3	-46,3	49,1						3	19,8	-
	4	-19,2	29,4	7	0	-1,4	-		4	7,4	-
	5	-26,5	25,4		1	42,3	35,2		5	-10,2	-
	6	-3,0	-		2	15,0	-		6	-18,2	-
	7	44,0	53,1		3	-38,0	40,3				
	8	-6,2	-		4	0,0	-	12	1	-68,8	54,1
	9	-13,8	-		5	42,4	41,0		2	10,2	-
	10	24,3	33,5		6	14,4	-		3	-8,1	-
	11	8,0	-		7	14,8	-		4	13,6	-
									5	35,2	11,1

Conclusions.

Dans la résolution de la structure de R_2CaO_4 ($R = V, Cr, Fe$) on a pu montrer que la méthode statistique de détermination des signes présente une supériorité sur celle des inégalités. Cette dernière garde cependant son utilité comme moyen de contrôle.

Les structures de R_2CaO_4 ($R = V, Cr, Fe$; groupe $Pbnm-D_{2h}^{16}$) et de Ti_2CaO_4 (groupe $Bbmm-D_{2h}^{17}$) (Bertaut et Blum, 1956) accusent une grande ressemblance, les figures de coordination des atomes lourds étant les mêmes.

Manuscrit reçu le 28 avril 1956.

BIBLIOGRAPHIE

- BERTAUT, E.-F. (1955). — *Acta Cryst.*, 8, 823.
BERTAUT, E.-F. (1956, a). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 276.
BERTAUT, E.-F. (1956, b). — *Acta Cryst.*, 9, 455.
BERTAUT, E.-F. et BLUM, P. (1956). — *Acta Cryst.*, 9, 121.
BERTAUT, E.-F., BLUM, P. et MAGNANO, G. (1955). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 244, 757.
BOZON, H. (1950). — Thèse, Grenoble.
BURDESE, A. (1952, a). — *Ric. Sci., Ital.*, 22, 259.
BURDESE, A. (1952, b). — *Atti r. Accademia Sci.*, Torino, 86, 1.
COCHRAN, W. (1952). — *Acta Cryst.* 5, 65.
-

LES GITES DE FER DE LA RÉGION SUD DE BETIOKY (MADAGASCAR)

PAR JACQUES BOULANGER,

Service Géologique de Madagascar, Tananarive.

Sommaire. — Une vaste zone à cuirasse ferrugineuse s'étend au Sud de Betioky à proximité des voies d'évacuation du bassin charbonnier de la Sakoa, sur près de 50 kilomètres. Cette carapace d'une puissance de 30 centimètres résulte de la ferruginisation du sommet du Néogène continental grés-argileux qui repose tant sur les terrains sédimentaires que sur le socle cristallin. Cette carapace donne des gîtes en place d'éluvions et d'éboulis, sans qu'aucun présente un enrichissement économique en fer. Par ailleurs la silice pénalise fortement le minerai, qui ne peut tel quel être considéré comme exploitable selon les spécifications actuelles du marché des minerais de fer. Toutefois le tonnage est relativement important et l'exploitation en carrière serait aisée. Ainsi la mise au point d'un procédé économique de traitement des minerais siliceux à basse teneur, actuellement à l'ordre du jour, pourrait donner un certain intérêt aux gîtes de fer du Sud malgache.

*
* *

Une vaste zone à cuirasse ferrugineuse, signalée pour la première fois par J. Colcanap en 1907, s'étend au sud de Betioky, sur près de 50 kilomètres depuis le parallèle d'Ambatry au Nord (côtes d'Ambatry) jusqu'aux collines du Vohidraty au Sud. La position de ces gîtes, non seulement dans la zone économique de la Sakoa, mais encore à proximité des différents tracés projetés du chemin de fer d'évacuation du charbon invitait le Territoire à envisager la possibilité d'y créer une industrie groupant l'extraction du minerai de fer et sa transformation sur place grâce au charbon de la Sakoa.

Les gîtes se présentent en carapace résultant de la ferruginisation du sommet du Néogène continental grés-argileux (Série d'Andranoabo de H. Besairie) qui repose tant sur le

terrains sédimentaires du Sénonien (Ambatry) et du Karroo (Isalo du Vohitsofy et du Vohipaly, et Sakamena de l'Eliva), que sur les schistes cristallins du Précambrien (Vohidraty).

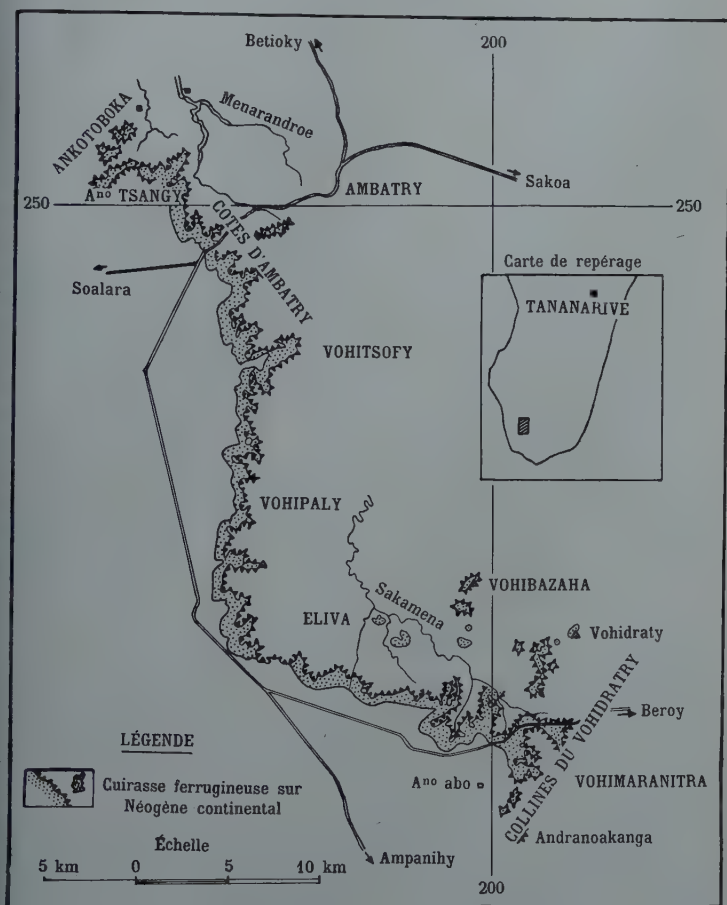


FIG. 1. — Gîtes de fer de la région Sud de Betioky.

Cette cuirasse ferrugineuse forme un horizon superficiel d'une puissance moyenne de l'ordre de 30 centimètres, mais qui peut se manifester localement en amas ferrugineux de 1 à 2 mètres d'épaisseur sur les buttes-témoin des zones déman-

telées. Dans tous les cas l'horizon est rarement en place et présente le plus souvent en éluvions ou en éboulis sous forme de gros blocs démantelés de plusieurs mètres cubes. Aussi convient-il de distinguer trois types de gîtes :

Les *gîtes en place*, où la cuirasse ferrugineuse repose superficiellement et horizontalement sur l'ancienne surface structurale Néogène, forment le liseré de la falaise des côtes d'Annambatry et des collines du Vohitraty ou le sommet tabulaire de certaines buttes-témoin. Sur le haut des falaises la carapace ferrugineuse laisse rapidement la place à des sables roux qui s'étendent très largement à l'Ouest. Une série de puits effectués dans cette formation en limite des affleurements ferrugineux ont montré l'absence d'une cuirasse ferrugineuse enterrée continue au-delà du front de la falaise et par suite la discontinuité des affleurements isolés plus occidentaux qui doivent être considérés comme des lambeaux résiduels sans extension possible (Vohitsara).

Les *gîtes d'éboulis* résultent de la position topographique haute des gîtes primaires qui entraîne la formation d'importantes zones d'éboulis sur leurs pentes. Ces zones, probablement enrichies par lessivage, renferment les meilleurs minerais.

Dans les *gîtes éluviaux*, la cuirasse ferrugineuse subsiste parfois après l'érosion de la série gréso-argileuse Néogène sous forme de blocs démantelés de nature éluviale reposant sur des terrains très variés allant du Précambrien au Sénoulien.

L'ensemble des gîtes constitue un tonnage relativement important de minerai de l'ordre de 10 millions de tonnes certaines et de trois ou quatre fois plus de tonnes possibles, et serait d'exploitation aisée en carrière.

Le **minerai** est un grès ferrugineux de structure conglomératique formé de petits galets et de cristaux anguleux de quartz cimentés par un mélange de calcédoine, de limonite et d'hématite. La nature conglomératique de la structure ainsi que le mode de gisement en cuirasse superficielle indiquent nettement une origine pédologique. La densité du minerai est

généralement faible de l'ordre de 3. Quelques analyses faites sur les échantillons de H. Besairie (1948) et les nôtres (1955) appellent les remarques suivantes :

La teneur en eau de constitution apparaissant sous forme de « perte au feu » est importante, de l'ordre de 3 à 4 %, diminuant d'autant le pourcentage en fer.

La quasi-totalité des « produits insolubles », entrant dans le minerai brut pour 57,71 %, est formée de silice (54,3 %). Ce chiffre est prohibitif, les aciéries recherchant actuellement des minerais contenant de 7 à 8 % de silice et n'acceptant jamais de minerai en ayant plus de 12 %.

La teneur en fer est conséquemment très faible, inférieure à 30 % en général (28 %), à l'exception de quelques amas cuivrassés de limonite et d'hématite très localisés ayant montré à l'analyse des teneurs en fer supérieures à 60 %.

Les produits indésirables, tels que le phosphore, le soufre et le titane, existent en quantités acceptables. La teneur en alumine est également au-dessous des limites admissibles. Par contre la chaux et la magnésie, désirables pour neutraliser la silice en donnant du laitier, sont en proportions insuffisantes.

Selon les spécifications actuelles du marché des minerais de fer, ce minerai très pauvre, essentiellement siliceux, ne présente dans son état naturel aucune valeur commerciale. Cependant l'évolution de l'industrie du fer, qui ne manquera pas d'être affectée plus ou moins rapidement par l'épuisement des réserves de minerais à haute teneur, permettra peut-être dans l'avenir l'utilisation des minerais siliceux à basse teneur. Aussi un complément d'information dans le sens d'une étude du comportement du minerai à la concentration a été recherché dans les laboratoires du Service Géologique de Madagascar par P. Bussière et L. Laplaine (1956). Les résultats de ces premiers essais comportant une séparation électromagnétique à la trieuse Stearns et à l'électro-aimant et un traitement gravimétrique à la table à secousses de Wilfley ne sont pas encourageants : le concentré obtenu par la séparation électromagnétique représente 30 % du poids total du minerai brut et

titre en oxydes de fer de l'ordre de 60 %. L'essai de traitement gravimétrique s'est révélé inopérant, à cause d'une part de la densité des oxydes hydratés de fer qui est trop voisine de celle du quartz et d'autre part de la nature colloïdale de ces oxydes entraînant lors du traitement la formation d'une quantité importante de base. Mais d'autres procédés, à l'instar de ceux expérimentés aux États-Unis sur les taconites du Mesabi Range analogues chimiquement aux grès ferrugineux malgaches, peuvent se révéler plus efficaces.

BIBLIOGRAPHIE

- BESAIRIE, H. (1958). — *Recherche géologique à Madagascar, deuxième suite, l'extrême Sud et le Sud-Sud-Est*, p. 109-110, Mémoires hors série du Service Géologique de Madagascar, Tananarive.
- BOULANGER, J. (1955, a). — *Rapport annuel du Service Géologique*, p. 55-56, Archives A. 962, du Service Géologique de Madagascar, Tananarive.
- BOULANGER, J. (1955, b). — *Les gîtes de fer de la région Sud de Belolo (zone économique de la Sakoa)*. Archives A. 1012 du Service Géologique de Madagascar, Tananarive.
-

FORMATION DE DÉPOTS DE SULFURES DE Mo, W ET Re, PAR ACTION EN PHASE VAPEUR

PAR J. LAGRENAUDIE,
C.N.E.T., I.R.T., Palaiseau.

Sommaire. — Les essais de reproduction artificielle des bisulfures de molybdène, tungstène et rhénium, ont montré que, par réaction en phase vapeur entre soufre ou H_2S et un composé volatil de ces métaux, on pouvait obtenir un dépôt mince et adhérent de ces sulfures le long d'une paroi. La réaction est facilitée par la présence de dérivés halogénés, et semble présenter des analogies avec la formation de la molybdénite dans la nature.

Les sulfures MoS_2 , WS_2 et ReS_2 , dont les deux premiers sont connus dans la nature, sont des semi-conducteurs de propriétés électriques et optiques très voisines et de structures presque identiques ; ils cristallisent suivant un réseau lamellaire typique, caractérisé par la faiblesse des forces de cohésion dans le sens de l'axe sénnaire, ce qui explique la clivabilité très grande, et peut donner lieu à des utilisations intéressantes (lames très minces monocristallines). On a essayé sans succès de les fondre, ou de les évaporer en couches minces ; mais les circonstances de leur reproduction artificielle sont intéressantes, pour comparer avec les processus métallogéniques des gîtes de molybdénite.

Par action de soufre ou H_2S sur des composés oxygénés des trois métaux (par exemple Na_2MoO_4 ou Na_2WO_4), on forme facilement les bisulfures, en très petites paillettes. Par chauffage sous vide, les bisulfures tendent à se dissocier, et sont outre très peu volatils, ce qui interdit la formation de films minces par évaporation. Il est probable qu'on peut, à très haute température, les fondre en présence de soufre, mais dans le cas de MoS_2 , la fusion n'a été obtenue que très difficilement, vers $1500^\circ C$ et avec perte en soufre (opération effectuée en creuset ouvert).

Pour la préparation de films ou de cristaux, on est généralement ramené aux procédés de cristallogénèse en phase vapeur : soit réaction primaire à partir d'autres composés ; soit transport (avec éventuellement passage transitoire par des composés plus volatils) puis recristallisation, à partir de bisulfure de molybdène formé. La reproduction de petits cristaux (~ 5 mm), des trisulfures, a été effectuée par Tiede et Lemke (1938), qui ont chauffé les poudres MoS_2 , WS_2 , ReS_2 (ou des mélanges produisant celles-ci), en creuset fermé pendant 24 heures à 1400°C , dans un courant de H_2S . Il y a probablement passé par des sulfures plus volatils, comme MoS_3 , qui se redissout ensuite.

Cependant, les travaux des minéralogistes suggèrent pour les circonstances de formation de la molybdénite naturelle, généralement en cristaux bien développés, des températures plus basses. Pour le gisement de molybdénite d'Azegou (Maroc), V. d. Weid (1941), se fondant sur l'étude de la paragenèse, indique une température de dépôt de MoS_2 inférieure à 450°C ; cependant, on ne connaît pas sous quelle pression le dépôt s'est effectué, bien que, selon la topographie du gîte, elle ait pu être notablement supérieure à la pression atmosphérique. On trouve MoS_2 associé à des minéraux très variés dans d'autres gîtes, même des minéraux épithermaux comme les tellurures d'or (Cripple Creek).

Au cours d'essais d'obtention de ReS_2 par action du soufre sur ReO_4NH_4 , en tube ouvert, on a observé simultanément la formation de ReS_2 pulvérulent (à la place des produits solides introduits), et de ReS_2 en dépôt très mince, très brillant, adhérent à la paroi, et localisé au-dessus du niveau de remplissage des solides. Il s'agit donc d'un dépôt né en phase vapeur, mais au contact de la paroi, celle-ci, semblant jouer un rôle catalyseur ; la réaction est facilitée par la mise en œuvre d'un ammoniacal, plus volatil que les sels alcalins.

L'opération, reproduite systématiquement dans un appareil où les matériaux réagissants sont introduits seulement sous forme gazeuse, a donné lieu à un dépôt mince, miroitant et très adhérent de ReS_2 . A cet effet, on fait rencontrer un ca-

nt de H_2S , et un courant d'air entraînant des vapeurs de Re_2O_7 ou NH_4ReO_4 . On obtient ainsi facilement, vers 425°C , un dépôt de ReS_2 , non seulement sur la paroi, mais sur des supports à revêtir, placés dans la zone réactionnelle au débouché de H_2S : lames de verre, quartz, mica ou métal. On n'observe pas de formation de sulfure pulvérulent non adhérent en quantité appréciable. L'opération est facilitée, dans le cas du rhénium, par la grande volatilité de ses composés au maximum (Re_2O_7 ou NH_4ReO_4), liée à la valence élevée de Re : Re_2O_7 est intermédiaire entre WO_3 et OsO_4 . De plus l'emploi d'un sel ammoniacal est favorable aussi.

Dans le cas, plus intéressant au point de vue économique, des composés de Mo ou W, on se heurte à une volatilité insuffisante des oxydes au maximum (MoO_3 , WO_3), ou des sels ammoniacaux. On a cependant remarqué, dans certains essais réalisés pour l'obtention en tube ouvert de WS_2 pulvérulent, par l'action de S sur WO_4Na_2 , qu'un dépôt de WS_2 se forme sur la partie supérieure du tube, à température du rouge, vraisemblablement par action de soufre sur des traces de WO_3 provenant de la dissociation de Na_2WO_4 . Toutefois, il a été nécessaire, pour étendre au cas de W et Mo, la méthode usitée dans le cas de ReS_2 , en restant dans un domaine de température raisonnable, de recourir à des composés plus volatils que les oxydes. On a utilisé des oxyhalogénures, tels que WOCl_4 , qui se forment par passage, sur les oxydes chauffés, d'un air chargé en vapeurs de CHCl_3 . Un courant d'azote + air (3 + 1/3) ayant barboté dans CHCl_3 , passe sur WO_3 chauffé (700°C), puis vient réagir sur un courant de H_2S : on obtient, sur une lame de quartz, un bon dépôt de WS_2 , brillant du support.

L'étude optique et photo-électrique des dépôts de ReS_2 et WS_2 souligne leur grande parenté avec les mêmes sulfures pulvérulents, et avec MoS_2 naturel ou artificiel. Les trois composés présentent un seuil photoélectrique (fondamental) à un seuil d'absorption à $4,1\ \mu$. Cependant, la limite d'absorption, très nette pour MoS_2 naturel (lame monocristalline), est floue dans le cas des dépôts mal cristallisés. Selon les

rayons X, on n'a pu encore obtenir de dépôts largement monocristallins. Sur des lamelles de WS_2 obtenues selon la méthode indiquée, on a vérifié la structure déjà connue mais les lamelles, bien que cohérentes, sont polycristallines.

Le dépôt (ReS_2 ou WS_2) est très miroitant du côté de la surface support, mais terne, après préparation, sur l'autre

surface ; cependant celle-ci peut redevenir lisse par léger frottement. Il semble que le dépôt soit formé de feuillets cristallins qui sont orientés au hasard du côté externe mais couchés parallèlement à la surface support (avec l'axe sénnaire normal à celui-ci), au voisinage de ce support ; du côté externe, les feuillets peuvent être couchés parallèlement à la surface par frottement. On prévoit une observation en diffraction électronique, côté face lisse, pour vérifier le parallélisme des axes sénnaires des lamelles, ce qui doit correspondre à une structure de type fibreux.

Dans l'étude de certains lubrifiants à base de MoS_2 , on a observé une orientation privilégiée des feuillets.

Pour obtenir un dépôt monocristallin, il semble indiqué d'utiliser comme support, afin de favoriser une croissance en épitaxie, une lamelle monocristalline de MoS_2 naturel, du fait que les 3 sulfures ont même structure, avec même paramètres à 1 % près. Le dépôt est plus continu et plus adhérent sur des supports monocristallins (verre, quartz fondu), que sur des cristaux tels que $NaCl$, qui ont une structure très différente de celle des sulfures du groupe MoS_2 .

Tous les essais de dépôt ayant été effectués seulement sous pression atmosphérique, on projette de les reprendre sous haute pression, mais à température modérée, en bombe étanche, pour se rapprocher des conditions de la formation naturelle de MoS_2 en gîtes pegmatitiques, pneumatolytiques ou hydro-

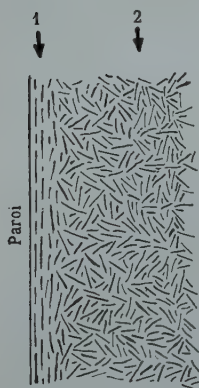


FIG. 1. — Schéma de la disposition des lamelles cristallines de MoS_2 ou ReS_2 dans les dépôts. Zone d'orientation régulière (1), irrégulière (2).

ermaux, et, notamment en présence d'eau supercritique, de soufre ou H_2S , et de composés halogénés, en vue de recristalliser MoS_2 à partir de sulfure pulvérulent, sur un support monocristallin de molybdénite servant de germe. Bien qu'on utilise plus souvent, pratiquement, des minéralisateurs chlo-

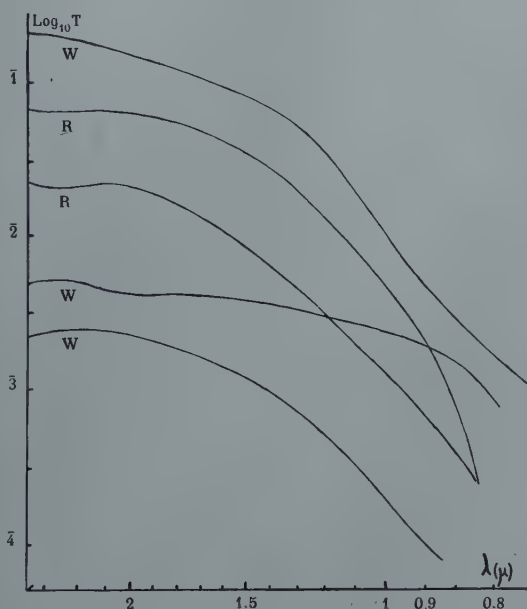


FIG. 2. — Transparence de films de sulfures, en infra-rouge (échelle logarithmique). W = WS_2 ; R = ReS_2 .

s, les composés fluorés (HF notamment) sont plus indiqués, les fluorures étant plus volatils que les chlorures.

ReS_2 se forme plus facilement que MoS_2 ou WS_2 parce que les composés de rhénium, tels qu'oxydes ou halogénures, sont plus volatils que ceux de Mo ou W, pour des raisons de valence; tandis que les composés de Mo sont plus volatils que ceux de W, pour des raisons de masses atomiques. Cependant, les 3 métaux ont des volumes atomiques voisins, ainsi que leurs ions dans les 3 bisulfures. On peut comprendre, ainsi, pourquoi :

1) W n'accompagne pas Mo dans les gîtes et se dépose sous forme de composés oxygénés (Wolfram, scheelite) et non WS_2 (la tungsténite n'étant que très rarement connue).

2) Re, bien que plus lourd encore que W, accompagne plutôt Mo et se retrouve dans la molybdénite. En raison de similitudes cristallographiques des sulfures ReS_2 et MoS_2 , il est probable que, dans le réseau de la molybdénite rhénifère, les atomes Re sont substitués à une partie des atomes Mo selon la formule : Mo_{1-x}, Re_xS_2 . Comme Mo et Re forment tous deux des ions tétravalents dans ces sulfures, cette substitution aura peu d'effets sur les propriétés électriques, mais pourra en avoir sur les propriétés magnétiques, ce qui conduira alors à une méthode de détermination de la teneur en rhénium.

La méthode indiquée pour la préparation en dépôts de sulfures du groupe MoS_2 , est à retenir éventuellement, avec adaptation, pour la préparation, en dépôts, des composés sélénisés et tellurés correspondants : $MoSe_2$, $MoTe_2$, WSe_2 et WTe_2 qui sont aussi de structure lamellaire.

Je remercie M. BRIAT du C.N.A.M., M^{me} TERTIAN du C.N.R.S. (Bellevue), ainsi que M. COTTEREAU, la Société BERTOLUS et M. DELBORD (C.N.E.T., I.R.T.).

N. B. Selon une communication personnelle de M^{me} TERTIAN, (Laboratoire des Rayons X, à Bellevue), l'examen par diffraction électronique en incidence rasante, sur des lames de WS_2 obtenues par dépôt en phase vapeur sur support de quartz, puis décollées de celui-ci, a confirmé que, du côté de la face lisse qui touchait le support, le dépôt est formé de lamelles orientées parallèlement à celui-ci (axe sénario normal au support), alors que, de l'autre côté, les lamelles cristallines du sulfure sont orientées au hasard. La zone à orientation privilégiée, quoique très mince, se manifeste par un diagramme typique de structure fibreuse; le reste du produit examiné montre un diagramme typique de poudres, et se trouve en bon accord avec la valeur connue des paramètres de la maille hexagonale WS_2 .

BIBLIOGRAPHIE

- UTTA (1944). — *Indian J. Phys.*, 18, 249.
- UTTA (1945, a). — *Indian J. Phys.*, 19, 225.
- UTTA (1945, b). — *Nature*, G.B., 156, 240.
- UTTA (1947). — *Nature*, G.B., 159, 477.
- LEMSER (1948). — *Z. anorg. allg. Chem.*, Dtsch., 257, 241.
- AGRENAUDIE, J. (1954). — *J. Phys. Radium*, Fr., 15, 299.
- ONIER et HOCART (1953). — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 236, 2089.
- ORETTE (1944). — *Ann. Chim.*, Fr., 19, 130.
- ational Advisory Committee for Aeronautics, (1952). — Washington, U.S.A., Tech. Notes n° 2628 et n° 2802.
- MDOHR (1950). — *Die Erzminerale und ihre Verwachsungen*, Akademie-Verlag, Berlin, 1.
- HNEIDERHÖHN (1943). — *Lehrbuch der Erzlagerstättenkunde*.
- EDE et LEMKE (1938). — *Ber. dtsh. chem. Gesellsch.*, 71, 582.
- ARDANYANTS (1946). — *Zapiski Vserossiiskovo, Mineral Obchtchestva*, 75, 233.
- ON DER WEID (1941). — *Le gisement de molybdénite d'Azegour et de la région des Guedmioua*. Georg. et Cie S. A. Librairie de l'Université, Genève.
-

TRANSFORMATIONS MUTUELLES DES FELDSPATHS ALCALINS REPRODUCTION DU MICROCLINE ET DE L'ALBITE

PAR J. WYART ET G. SABATIER,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne, Paris.

Sommaire. — On étudie les phases pures qui apparaissent par échange d'ions dans les feldspaths alcalins, soit au contact de solutions salines en autoclave, soit au contact de sels fondus. Ces expériences qui conduisent notamment à une synthèse partielle du microcline et de l'albite à basse température, s'interprètent bien, si l'on admet qu'il existe dans ces feldspaths deux types bien différents de « trame » AlSi_3O_8 ; on retrouverait l'un des types dans le microcline et l'albite, et l'autre dans l'adulaire et l'analbite. On discute également le rôle de l'eau dans ces expériences, ainsi que leur signification en ce qui concerne les domaines de stabilité de ces feldspaths.

Nous avons étudié, récemment (Wyart, J. et Sabatier, G. 1956), quelques aspects des réactions d'échange d'ions alcalins dans les feldspaths. Dans ces expériences, l'échange se produisait entre le feldspath et une solution aqueuse de chlorures alcalins. Des réactions du même type ont été depuis obtenues en remplaçant la solution par le sel fondu, avec des résultats analogues, mais non identiques. Nous nous proposons de préciser ici la nature exacte des diverses phases pures qui apparaissent au cours de ces expériences.

Classification des feldspaths alcalins : en se limitant aux feldspaths purement sodiques ou potassiques, on peut, en basant sur l'unique test des diffractogrammes X de poudre, distinguer quatre espèces de feldspaths alcalins : deux espèces sodiques, l'albite (dite de basse température) que l'on trouve dans la nature, et l'analbite que l'on obtient par synthèse hydrothermale ; deux espèces potassiques, le microcline et l'adulaire.

Les diffractogrammes X de poudre d'orthose ne se différencient pas de ceux de l'adulaire, sauf par la présence presque constante de raies supplémentaires dues à l'albite. La sanidine donne également des diffractogrammes identiques à ceux de l'adulaire, si le sodium n'est pas venu remplacer un peu de potassium dans le minéral.

Cette classification est évidemment très schématique, surtout en ce qui concerne les feldspaths potassiques. Il est en effet certain qu'il existe plusieurs feldspaths potassiques donnant le même diffractogramme X de poudre, celui de l'adulaire, et qui se différencient pourtant par leurs propriétés optiques, et même leurs diffractogrammes de monocristal. De plus, on a décrit des feldspaths potassiques naturels, intermédiaires entre le microcline et l'adulaire (Mackenzie, 1954).

Nous conserverons néanmoins cette classification comme une première approximation. Chaque phase pure obtenue dans nos expériences a pu, sans aucune ambiguïté, être identifiée l'une des quatre espèces précédentes. Nous donnons, dans

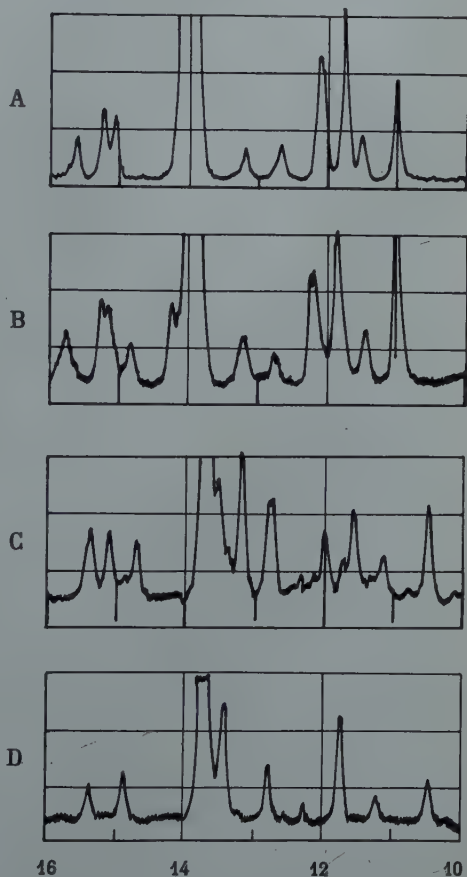


FIG. 1. — Diffractogrammes X de poudre des feldspaths alcalins entre 10° et $16^{\circ} \theta$ (rayonnement $K\alpha$ du cuivre). A : Albite ; B : Analcime ; C : Microcline ; D : Adulaire.

la figure, une reproduction de nos diffractogrammes « étalons » enregistrés avec un diffractographe à compteur Geiger, en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre, pour un angle de Bragg compris entre 10° et 16° ; c'est dans ce domaine que se trouvent les raies les plus utiles à l'identification.

Transformation des feldspaths sodiques en feldspaths potassiques.

a) *En présence d'eau. Conversion de l'albite et l'analcime en adulaire.* — Ces essais sont effectués en autoclave avec des solutions de chlorure de potassium, à 20 gr. par litre, à des températures s'étageant entre 400° et 700° ; la densité du fluide a été maintenue constante à la valeur de 0,380. La pression variait de 310 bars (à 400° C), à 1 400 bars (à 700° C). Le volume de solution employé était tel que la conversion de l'échantillon en feldspath potassique était complète. Le feldspath était broyé en grains de 20 microns environ, et laissé au contact de la solution 24 heures pour les températures les plus élevées, 48 heures pour les essais effectués en dessous de 500° C. Il n'a pas été possible d'opérer à une température inférieure à 400° C, car la vitesse de la réaction tombe brusquement à une valeur pratiquement nulle entre 350° C et 400° C, comme s'il y avait à cette température une brusque fermeture de la structure du feldspath autour des ions alcalins.

Dans le domaine de température étudié l'albite et l'analcime sont converties en un feldspath potassique donnant un diffractogramme X de poudre identique à celui de l'adulaire.

b) *Au contact de sels de potassium fondus. Conversion de l'albite en microcline et de l'analcime en adulaire.* — La même réaction d'échange a été obtenue, en l'absence d'eau, en plaçant le feldspath sodique au contact de chlorure de potassium fondu à 900° C, ou dans un mélange eutectique de fluorure et de bromure de potassium à 600° C. Avec des grains de 20 microns la réaction est complète au bout de quelques heures à 900° C.

Il est nécessaire de la prolonger plusieurs jours à 600°C . Il n'a pas été possible d'opérer plus bas en température, les divers sels, ou mélanges de sels de potassium essayés se décomposant ou attaquant le feldspath.

Dans ces conditions l'analbite donne toujours l'adulaire et l'albite, le microcline. Ce dernier résultat est à rapprocher d'une expérience de Laves (1951) où cet auteur obtient également le microcline par transformation superficielle à 1060°C , l'un cristal d'albite enduit d'un verre potassique.

Transformation des feldspaths potassiques en feldspaths sodiques.

a) *En présence d'eau. Conversion du microcline et de l'adulaire en analbite.* — Les conditions expérimentales sont les mêmes que pour les expériences de transformation des feldspaths sodiques en feldspaths potassiques. On remplace seulement le chlorure de potassium utilisé dans les essais précédents par le chlorure de sodium. On est aussi conduit à utiliser des solutions plus concentrées (65 grammes de NaCl par litre), en raison de la moindre affinité du sodium pour la phase solide, comme nous l'avons montré dans notre précédente note.

Entre 400°C et 700°C on transforme ainsi en analbite aussi bien le microcline que l'adulaire.

b) *Au contact de sels de sodium fondus. Conversion du microcline en albite et de l'adulaire en analbite.* — On a opéré soit dans le chlorure de sodium fondu à 900°C , soit dans l'eutectique bromure-fluorure de sodium à 680°C . Avec des grains de 20 microns, la réaction est complète, au bout de quelques heures, à 900°C ; il faut chauffer plusieurs jours à 80°C .

Dans ces conditions l'adulaire est transformé en analbite, et le microcline en albite. Ce dernier résultat doit être souligné, puisqu'il constitue la première synthèse, partielle il est vrai, de ce minéral.

RÉACTIONS D'ÉCHANGE D'IONS DES FELDSPATHS ALCALINS.

TEMPÉRATURE	AU CONTACT DES SELS FONDUS
600° C et 900° C 600° C et 900° C	Albite + K → Microcline + Na Analbite + K → Adulaire + Na
680° C et 900° C 680° C et 900° C	Microcline + Na → Albite + K Adulaire + Na → Analbite + K

TEMPÉRATURE	EN PRÉSENCE D'EAU
400° C à 700° C	Albite + K → Adulaire + Na Analbite + K → Adulaire + Na Microcline + Na → Analbite + K Adulaire + Na → Analbite + K

Discussion.

Les résultats de ces divers essais sont réunis, sous forme de tableau ci-dessus. D'un point de vue purement chimique ils s'expliquent, très simplement, en faisant l'hypothèse suivante : si dans un feldspath quelconque on retranche l'ion alcalin, il reste une « trame » de composition chimique constante $\text{Al Si}_3\text{O}_8$; on admettra qu'aux quatre espèces de feldspaths alcalins, il correspond seulement deux types différents de « trame » : une « trame BT » présente dans l'albite et le microcline, et ainsi nommée puisqu'on présume que ces minéraux sont stables à basse température ; une « trame HT » qu'on trouve dans l'analbite et l'adulaire, présumés stables à haute température.

On peut alors énoncer les deux règles suivantes :

— Dans un sel fondu, en l'absence d'eau, la réaction d'échange ne touche pas à la trame, qui conserve le caractère BT ou HT qu'elle avait dans l'échantillon initial. Exemple : le microcline (BT) donne l'albite (trame BT).

— En présence d'eau, dès 400°C , il y a transformation de la trame qui passe toujours à la forme HT, si elle ne l'est déjà dans l'échantillon initial. Exemple : le microcline (trame BT) donne l'analbite (trame HT).

On vérifiera sans peine que ces règles ne comportent pas l'exception en les appliquant à chacune des réactions du tableau ci-dessus.

Il est remarquable que d'un point de vue purement cristallographique Laves (1952) soit également conduit à la même hypothèse.

L'expérience étaye donc fortement, et de divers côtés, l'hypothèse précédemment formulée, qui a de plus l'avantage de nous fournir une image simple de la filiation des divers feldspaths alcalins.

Pour aller plus loin dans la discussion de ces expériences on peut tenter de les interpréter à la lumière des relations de stabilité connues, ou plutôt présumées, des feldspaths alcalins. De ce point de vue les résultats obtenus ont un caractère absolument paradoxal. Nous voyons en effet les formes présumées stables à basse température se former, par échange, à haute température, 900°C et même plus de 1000°C dans le microcline reproduit par Laves, à la condition que le milieu soit anhydre. Au contraire, à température aussi basse que 400°C , et à la condition d'opérer en présence d'eau, ce sont toujours les formes réputées stables à haute température (analbite et adulaire) qui apparaissent. L'absence, ou la présence d'eau est donc le facteur déterminant, et non la température. Nous examinerons successivement l'aspect thermodynamique de ce problème, et les hypothèses que l'on peut formuler pour expliquer le rôle de l'eau.

Du point de vue thermodynamique les difficultés disparaissent si nous admettons que les formes haute-température sont stables dès 400°C ; l'eau jouerait alors le rôle d'un catalyseur favorisant l'apparition de l'équilibre thermodynamique. C'est l'absence de ce catalyseur qui, dans les expériences en présence de sels fondus, permettrait aux formes de basse

température, microcline et albite, de persister à des températures très élevées, en dehors de leur domaine d'équilibre.

Si nos expériences suggèrent bien une telle hypothèse, faut bien dire qu'elles n'en apportent pas la preuve. On peut bien passer par deux réactions successives d'un feldspath à trame BT au même feldspath à trame HT, dès 400°C; par exemple l'albite sera convertie en adulaire, en présence d'eau puis l'adulaire en analbite. Mais cette double réaction met en jeu des énergies libres de dissolution de sels qu'il faudrait connaître pour établir le bilan thermodynamique, et affirmer que le passage de l'albite à l'analbite, par exemple, s'accompagne dès 400°C d'une diminution d'énergie libre.

La preuve ne pourrait être acquise que par la conversion *directe* d'albite en analbite, ou de microcline en adulaire, dès 400°C. A la suite de nombreux auteurs, nous avons tenté ces transformations, toujours sans succès. C'est ainsi qu'on n'observe aucune transformation de l'albite en analbite si on le chauffe en présence d'eau pure ou d'une solution de chlorure de sodium, à 600°, sous une pression de 2500 bars, même au bout de 10 jours. A 300° sous une pression de 4000 bars, la transformation inverse d'analbite en albite n'a pu également être observée. Aucun argument décisif ne peut donc être tiré de nos expériences quant aux domaines de stabilité des feldspaths alcalins.

Le rôle singulier de l'eau n'en est pas moins manifeste. Il est certain, qu'au moins lorsqu'il y a échange, l'eau favorise, dès 400°C, l'apparition de la forme haute-température. Si l'on se rappelle que ces réactions d'échange sont typiquement des réactions à l'état solide (nous avons montré qu'elles transformeront, par exemple, un cristal d'albite en un cristal d'adulaire qui conservera la forme du cristal d'albite et son orientation cristallographique), on se trouve placé devant plusieurs possibilités pour expliquer le mécanisme de son action.

Si le passage de la trame BT à la trame HT a le caractère d'une transformation non reconstructive (du type quartz α \rightarrow quartz β), on peut admettre, à la rigueur, que l'eau amorce, à la surface du cristal, une transformation qui gagnerait

ensuite l'intérieur; mais il paraît bien peu probable qu'il puisse s'agir d'une transformation de ce type étant donné, notamment, la difficulté que l'on éprouve à la réaliser, en l'absence d'eau. De telles transformations sont en général réversibles et très rapides.

Si le passage de la trame BT à la trame HT a le caractère d'une transformation reconstructive, qu'il s'agisse, selon une suggestion ancienne (Barth, 1931), d'une différence dans l'arrangement des atomes d'aluminium et de silicium, ou même d'un arrangement nettement différent de l'ensemble des atomes, on voit mal comment l'eau pourrait intervenir sans pénétrer, sous une forme ou une autre, à l'intérieur du cristal le feldspath.

On est ainsi conduit à supposer que l'eau sous pression, à température élevée, pourrait être, au moins faiblement soluble dans les feldspaths cristallisés, comme elle l'est dans des verres de même composition chimique.

BIBLIOGRAPHIE

- BARTH, T.F.W. (1931). — *Norsk geol. T.*, 42, 57.
 LAVES, F. (1951). — *J. Geol., U.S.A.*, 59, 3, 511.
 — (1952). — *J. Geol., U.S.A.*, 60, 436.
 SCOTT MACKENZIE, Wm. (1954). — *Mineral. Mag., G.-B.*, 30, 354.
 VYART, J. et SABATIER, G. (1956). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 444.
-

SYNTHÈSE DE MICA A BASE DE GERMANIUM

PAR S. MULLERS ET H. BRASSEUR,

Institut de Minéralogie et de Cristallographie, Université de Liège.

Sommaire. — Reproduction artificielle par voie sèche à 1 000° C d'un mica à base de silicium. Synthèse, dans des conditions identiques, d'un mica à base de germanium. Radiogrammes de Debye-Scherrer de produits obtenus et déchiffrement des clichés. Le mica germaneux obtenu possède une structure analogue à celle du mica siliceux de même composition moléculaire.

1. INTRODUCTION.

En raison de la rareté relative du germanium, les micas à base de germanium sont inconnus à l'état minéral.

La comparaison des propriétés du silicium et du germanium et les synthèses des composés germaneux analogues à des minéraux siliceux naturels ont cependant suggéré la possibilité de synthétiser des micas à base de germanium (Ginetti, Y. 1954, a, b).

D'autre part, les rayons ioniques de Ge et de Si étant très voisins :

	Pauling	Goldschmidt
Si ⁴⁺	0,41 Å	0,39 Å
Ge ⁴⁺	0,53 Å	0,44 Å

on peut s'attendre à observer l'homéomorphisme des micas à silicium et à germanium.

Ceci nous a incités à tenter la synthèse de micas à base de germanium et à faire l'étude comparative de ceux-ci avec les micas silicatés.

2. TRAVAUX ANTÉRIEURS.

De nombreuses synthèses de micas ont été réalisées en faisant varier la nature des atomes qui entrent dans leur composition. Des synthèses de micas hydroxylés par voie hydrothermale ont été réalisées. Les principales sont de V. Noll (1932), U. Hoffmann (1941) et Michel-Lévy, Wyart (1947, a, b, 1953). Les essais de synthèse par voie sèche sont très nombreux.

P. Hautefeuille et L. Pean de Saint-Gilles, en 1887, réussirent à produire la synthèse de la biotite. C. Doelter, en 1916, D. P. Grigoriev, en 1934, firent des essais analogues sur la biotite et la phlogopite.

W. Eitel a apporté, dans ce domaine, une contribution très importante en synthétisant en laboratoire d'abord, à l'échelle industrielle ensuite, un certain nombre de micas. On trouvera une relation résumée des réalisations fondamentales de Eitel dans les *Proceedings of the International Symposium on the activity of solids*, Gothenburg, 1952.

3. PRÉPARATION.

a) Mica au silicium.

Nous avons cru utile de reproduire un essai de W. Eitel sur un mica au silicium pour pouvoir faire des comparaisons dans la suite avec la même préparation dans laquelle les atomes de silicium seraient remplacés par des atomes de germanium. Nous avons choisi un mica taeniolitique dont la formule brute est $K Mg_2 Li Si_4 O_{10} F_2$.

La composition moléculaire du mélange utilisé pour la réaction est la suivante :

K_2SiF_6	2/3
K_2CO_3	1/3
Li_3CO_3	1
MgO	4
SiO_2 calc.	7 1/3

Le mélange doit être chauffé à 800°C pendant 24 heures et à $1\,000^{\circ}\text{C}$ pendant 8 heures.

Nous avons tassé ce mélange après l'avoir broyé dans un creuset de platine et chauffé au four à $1\,000^{\circ}\text{C}$ pendant 8 heures le creuset muni de son couvercle, pour limiter les pertes par volatilisation de composés fluorés.

Après la réaction, le volume est fortement diminué et on obtient des petits cristaux très durs.

b) Mica au germanium.

Nous avons préparé de la même manière un mélange analogue au précédent en utilisant K_2GeF_6 et GeO_2 .

La composition moléculaire du mélange est donc :

K_2GeF_6	2/3
K_2CO_3	1/3
Li_2CO_3	1
MgO	4
GeO_2	7 1/3

Ce mélange a été chauffé également à $1\,000^{\circ}\text{C}$ pendant 8 heures.

Nous avons observé une diminution de volume et nous avons aussi obtenu de petits cristaux très durs.

4. ÉTUDE DÉTAILLÉE DU MICA AU SILICIUM.

Le radiogramme de Debye-Scherrer de la taeniolite synthétique montre une nette ressemblance avec les radiogrammes de différents micas.

La taeniolite naturelle se présente sous forme de lamelles allongées, blanches, incolores ou légèrement teintées en bleu.

Elle est formée de cristaux monocliniques du groupe mica.

A cause de l'absence d'aluminium dans le réseau, la taeniolite est unique parmi les micas. La place de Al dans les groupes octaédriques est prise par Li et Mg. De plus, la taeniolite

olite est l'un des rares micas dans lesquels Si_4O_{10} constitue la double couche sans aucune substitution par le groupe $\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ (Dana, 1914 et 1932; Miser, H. D. et Stevens, R. E., 1938).

Les diagrammes ont été réalisés avec la radiation $\text{CuK}\alpha$:

$\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. Nous avons utilisé la méthode de Guinier avec une caméra du type Nonius. Nous avons ajouté à l'échantillon 10 % de NaCl ($d_{(200)} = 2.283 \text{ \AA}$) ($d_{(220)} = 1.996 \text{ \AA}$). Les distances mesurées sont corrigées par comparaison avec les deux raies de NaCl (tableau I et figure 1 a).

Les distances calculées se rapprochent des valeurs calculées, pour la muscovite, par Jackson et West (1931) et reprises par Grim, Gray et Bradley (1937).

Les résultats sont en accord avec les extinctions du groupe de couvrement C_{2h}^6 , $\text{C}2/c$.

Les calculs sont faits avec les données suivantes :

$$d_{100} = 5.15 \text{ \AA}$$

$$d_{010} = 9.05 \text{ \AA}$$

$$d_{001} = 20.0 \text{ \AA}$$

$$\beta = 95^\circ 00'$$

$$a = 5.17 \text{ \AA}$$

$$b = 9.05 \text{ \AA}$$

$$c = 20.1 \text{ \AA}$$

$$a : b : c = 0,571 : 1 : 2,221$$



FIG. 1. — Radiogrammes de Debye-Scherrer. a) mica taeniolitique synthétique à base de silicium. b) mica taeniolitique synthétique à base de germanium.

TABLEAU I

Diagramme Debye-Scherrer de taeniolite synthétique.

<i>hkl</i>	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{mes.}} (\text{\AA})$	INT.	<i>hkl</i>	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{mes.}} (\text{\AA})$	INT.
002	10.00	10.04	4	200	2.575	2.57	3
004	5.00	5.01	4	131	2.57		
020	4.52	4.52	4	202	2.55		
110	4.48	4.48	3	132	2.545		
111	4.44			008	2.50	2.50	1
021	4.41			132	2.49		
111	4.30	4.32	1	133	2.46	2.47	1
112	4.21			202	2.44	2.43	1
022	4.12			204	2.38		
112	3.975			133	2.39	2.40	4
113	3.85	3.87	3	134	2.35		
023	3.74			134	2.27		
113	3.59	3.61	4	040	2.26	2.26	3
114	3.47			041	2.25		
024	3.355	3.35	3	221	2.24		
006	3.33	3.33	3	220	2.24	2.24	1
114	3.22			135	2.23		
115	3.10	3.11	4	222	2.22		
025	3.00			221	2.21	2.21	1
115	2.88	2.89	3	042	2.21		
116	2.78			223	2.17	2.17	1
026	2.68	2.69	2	222	2.15	2.15	3
130	2.60	2.60	5	043	2.14		
131	2.595			135	2.14		
116	2.58			206	2.13		
				136	2.10		
				0010	2.00	1.98	1
				060	1.51	1.51	5

TABLEAU II

Diagramme Debye-Scherrer
de taeniolite germaneuse synthétique.

hkl	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{mes.}} (\text{\AA})$	INT.	hkl	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{mes.}} (\text{\AA})$	INT.
002	10.42	10.44	1	132	2.63		
004	5.21	5.22	4	008	2.61	2.61	1
020	4.67	4.67	4	132	2.57		
110	4.62	4.62	4	133	2.54	2.54	4
111	4.58			202	2.52		
021	4.55			133	2.47	2.47	4
111	4.44	4.47	2	204	2.455		
112	4.345			134	2.43		
022	4.26			134	2.345		
112	4.11			040	2.33		
113	3.99	4.01	2	041	2.32		
023	3.87			221	2.31		
113	3.72	3.735	3	220	2.31	2.31	3
114	3.59	3.61	1	135	2.305		
024	3.48			222	2.29		
006	3.475	3.47	4	204	2.29		
114	3.33			221	2.28	2.28	1
115	3.22	3.23	3	042	2.28		
025	3.11			223	2.24	2.24	1
115	2.98	2.99	2	222	2.22		
116	2.88			043	2.21		
026	2.79	2.78	2	135	2.21		
130	2.685	2.685	5	206	2.205		
116	2.68			136	2.17	2.18	1
131	2.675			223	2.14		
200	2.66	2.65	5	044	2.13	2.13	2
131	2.65			0010	2.085	2.08	
202	2.63			060	1.555	1.555	5

5. ÉTUDE DÉTAILLÉE DU MICA AU GERMANIUM

Le diagramme de poudre pris dans les mêmes conditions que le précédent présente une nette ressemblance avec celui dans la disposition des raies (fig. 1 b).

Les distances réticulaires sont calculées de la même manière en supposant que la structure n'a pas été sensiblement modifiée par l'échange des atomes. La disposition des raies répond en à la structure proposée (tableau II).

Les calculs sont faits avec les données suivantes :

$$\begin{array}{ll} d_{100} = 5.31 \text{ \AA} & a = 5.33 \text{ \AA} \\ d_{010} = 9.33 \text{ \AA} & b = 9.33 \text{ \AA} \\ d_{001} = 20.8 \text{ \AA} & c = 20.9 \text{ \AA} \\ \beta = 95^\circ & a : b : c = 0,571 : 1 : 2.240 \end{array}$$

La valeur de l'angle $\beta = 95^\circ$ semble le plus probable.

Le choix de β résulte de la comparaison des résultats obtenus avec $\beta = 94^\circ 30'$ et $\beta = 95^\circ 30'$, valeurs pour lesquelles les distances calculées sont moins satisfaisantes.

Pour faciliter la comparaison, nous reprenons, dans le tableau III, les valeurs des distances réticulaires des deux substances.

CONCLUSIONS.

La comparaison entre les deux micas synthétiques indique l'isomorphisme.

Le remplacement d'atomes de silicium par des atomes de germanium n'entraîne pas de changement dans la classe cristallographique.

L'augmentation des paramètres correspond d'une manière satisfaisante à l'augmentation du rayon atomique du germanium.

*
* *

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à l'Union minière du Haut Katanga qui a subsidié cette recherche.

BIBLIOGRAPHIE

- CHRISTOPHE-MICHEL-LÉVY, M. (1953). — *Bull. Soc. franç. Minér. Cris*
76, 253.
- DANA, J.D. (1914). — 2^e appendice au *System of Mineralogy*, 6^e éd., 10.
- DANA, J.D. (1932). — *Textbook of Mineralogy*, 4^e éd., 666.
- DOELTER, C. (1916). — *Handbuch der Mineralogie*.
- GINETTI, Y. (1954 a). — *Bull. Soc. chim. belg.*, 63, 209.
- GINETTI, Y. (1954 b). — *Bull. Soc. chim. belg.*, 63, 460.
- GRIGORIEV, D.P. (1934). — *Zbl. Miner.*, Dtsch., 219.
- GRIM, R.E. BRAY, R. H. et BRADLEY, W. F. (1937). — *Amer. Mineral*
22, 824.
- HAUTEFEUILLE, P. et PEAN DE SAINT-GILLES, L. (1887). — *C. R. Acad. Sc*
Paris, 104, 508.
- JACKSON, W. W. et WEST, J. (1931). — *Z. Kristalogr. Dtsch.*, 76, 24.
- MICHEL-LÉVY, A. et WYART, J. (1947 a). — *Mém. Soc. Géol., Fr.*, 2
n° 52, 1.
- MICHEL-LÉVY, A., WYART, J. et MICHEL-LÉVY, M. (1947 b). — *C. R. Acad*
Sci., Paris, 225, 85.
- MISER, H. D. et STEVENS, R. E. (1938). — *Amer. Mineral.*, 23, 104.
- NOLL, W. (1932). — *Naturwissenschaften, Dtsch.*, 20, 283.
- STRESSE, H. et HOFMANN, U. (1941). — *Z. anorg. allg. Chem.*, Dtsch
247, 65.
-

REVUE DES ESPÈCES MINÉRALES NOUVELLES

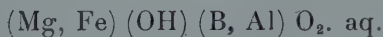
PAR C. GUILLEMIN,
Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne (Paris)
ET F. PERMINGEAT,
Service géologique du Maroc (Rabat).

ABRÉVIATIONS UTILISÉES :

Chim. propriétés chimiques.	Gis. gisements.
Crist. — cristallographiques.	Obs. observations.
Disc. discussion.	Opt. propriétés optiques.
Éty. étymologie.	Phys. — physiques.

ALUMOFERROASCHARITE

D. P. SERDIOUTCHENKO. — Alumoferroascharite, un nouveau minéral. *Notes Soc. Minéralogique, Moscou*, n° 3, 2^e série, 285, 92-6, 1956.



Phys. — Fibreux. Gris violacé. Aciculaire. Les principales raies du diagramme de Debye-Scherrer, sont : 2,68 ; 2,54 ; 1,83 ; 3,28.

Opt. — Biaxe négatif. $2V (\text{calc.}) = 44^\circ$. Allongement suivant n_p ; $n_g = 1,685 \pm 0,002$; $n_m = 1,670 \pm 0,004$; $n_p = 1,587 \pm 0,002$.

Chim. — Analyse éch. n° C-346/54, par A. T. MALOMASOVA.

SiO ₂	0,90
TiO ₂	0,14
B ₂ O ₃	25,98
Al ₂ O ₃	6,47
Fe ₂ O ₃	4,30
<i>A reporter</i>	37,79

<i>Report</i>	37,79
FeO.....	8,79
MnO.....	0,14
MgO.....	35,32
CaO.....	0
Na ₂ O.....	1,46
K ₂ O	0
F.....	0,16
H ₂ O+.....	10,32
H ₂ O à 240°.....	4,00
H ₂ O à 105°.....	1,69
	<hr/> 99,67

ce qui conduit à la formule :

$(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10 (\text{Mg}, \text{Fe}) \text{O} \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$,
 que l'on peut écrire
 $(\text{B}, \text{Al})_2\text{O}_3 \cdot 2 (\text{Mg}, \text{Fe}) \text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{aq.} = (\text{Mg}, \text{Fe}) (\text{OH}) (\text{B}, \text{Al}) \text{O}_2 \cdot \text{aq.}$
 correspondant bien à la formule de l'ascharite



L'analyse thermique différentielle montre trois départs d'eau à la différence de l'ascharite dont la courbe ne présente qu'un seul crochet endothermique.

Gis. — Dans la zone des schistes archéens de la partie sud de la Yakoutie, se trouvent des couches sédimentaires métamorphisées, avec borates, tourmaline, ludwigite, ascharite, wärwickite et magnétite.

Au microscope, on remarque que l'ascharite se transforme en alumoferroascharite en devenant fibreuse et en diminuant d'indice de réfraction.

L'ascharite provient de la ludwigite, qui s'hydrate et se scinde en ascharite et magnétite; il y a là un phénomène semblable à la serpentinisation des roches à olivine et pyroxènes.

Résumé sur traduction de M. SAKOVITSCH.

C. G.

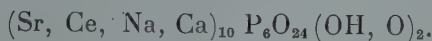
ARSENIATBELOVITE

L. K. LAKHOUTOVA et G. A. SIDORENKO. — Sur le nouveau minéral arseniatbelovite. *Notes Soc. Minéralogique, Moscou*, n° 3, 2^e série, 285, 297-302, 1956.



En 1953, Nefedov décrit une espèce nouvelle : la belovite de formule $\text{Ca}_2(\text{Ca}, \text{Mg})(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cf. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* 78, 215, 1955).

En 1954, Borodine et Kazakova décrivent une espèce nouvelle du groupe de l'apatite, la belovite de formule :



Cf. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 78. 608, 1955.)

Les auteurs proposent donc de nommer le minéral de Nefedov : arseniatbelovite. Ils donnent de plus les caractéristiques de cette espèce qui avait été très sommairement décrite par NEFEDOV.

Phys. — Cristaux prismatiques. Agrégats cristallins, parfois en veinules d'aspect homogène. Incolore à rose ou vert pâle (mélange avec erythrine ou annabergite). Macles polynthétiques. Les raies principales du diagramme de Debye-scherrer sont : 3,06 ; 2,77 ; 1,89 ; 1,86 ; 3,20, 2,16. Le minéral appartient au groupe de la roselite.

Opt. Biaxe positif. Angle d'extinction : 12-15° suivant n_g . $n_g = 1,698-1,704$; $n_p = 1,678-1,697$.

Chim. :

SiO_2	0,14
Al_2O_3	0,44
Fe_2O_3	0,21
MgO	9,39
CaO	27,20
MnO	0,03
CoO	0
NiO	0

A reporter. 37,41

<i>Report</i>	37,41
As ₂ O ₅	52,51
H ₂ O—.....	1,26
H ₂ O+.....	7,93
F.....	1,12
	<hr/> 100,23
F ₂ = O..... —	0,47
	<hr/> 99,76

Le fluor est toujours présent et peut remplacer (OH).

Les courbes de déshydratation sont fournies, elles sont différentes de celles données par la roselite. La courbe d'analyse thermique différentielle présente un fort crochet endothermique à 500°.

Gis. — Se trouve dans la zone d'oxydation des gîtes arsénio-cobaltifères.

Opt. — L'arseniatbelovite et la phosphatbelovite sont construites sur la base structurale de l'apatite avec remplacement isomorphes dans les parties anioniques et cationiques.

arseniatbelovite : $H_2 Ca_2 Mg (AsO_4)_2 (OH, F)_2$,

apatite : $Ca_5 (PO_4)_3 (OH)$,

phosphatbelovite : $(Sr, Ce, Na, Ca)_{10} P_6 O_{24} (OH, O)_2$.

Résumé sur traduction de M. SAKOVITSCH.

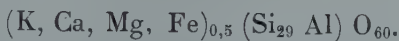
Disc. — Même en ne tenant pas compte des hypothèses assimilant les minéraux du groupe de la roselite (monoclinique) à ceux du groupe de l'apatite (hexagonal), hypothèses basées sur des remplacements d' AsO_4^{3-} par OH^- ; il n'en reste pas moins que nous avons actuellement deux nouvelles espèces : l'arseniatbelovite et la phosphatbelovite, ce qui nous conduit à supposer l'existence d'une belovite ni arséniate, ni phosphatée. Nous estimons qu'il serait préférable de laisser le nom de belovite au minéral de Nefedov, en affectant une nouvelle dénomination à l'espèce décrite par BORODINE et KAZAKOVA.

De tels problèmes de nomenclature prouvent la nécessité d'une commission internationale chargée de vérifier et de codifier la création des espèces nouvelles.

C. G.

BOBKOVITE

J. V. KAZITZINE. — La bobkovite, nouveau minéral : opale luminoalcaline. *Cristallographia*, n° 4, 116-125, 1955 (d'après : *Notes Soc. Minéralogique, Moscou*, n° 3, 2^e série, 285, 376, 1956).



Phys. — Masses analogues à l'opale, à la dessiccation devient pulvérulente, en s'opacifiant. Très finement cristalline. La structure est différente de toutes les formes connues de silice. Les principales raies du diagramme de poudre sont : 3,24 ; 0,021 ; 1,650 ; 1,407 ; 1,78 Å. $a = 12,12$ KX ; $Z = 40$; $d = 2,238 \pm 0,008$; 2,237 (calc.). L'indice de réfraction : 1,45-1,46.

Chim. :

SiO ₂	89,20
Al ₂ O ₃	2,87
Fe ₂ O ₃	0,54
CaO	0,37
MgO	0,26
K ₂ O	0,28
H ₂ O	3,24
perte à calcination	3,08
	<hr/> 99,84

La perte d'eau est continue entre 20 et 950°.

Gis. — Se trouve dans les fissures de calcaires en U.R.S.S. orientale.

D'après traduction de M. SAKOVITSCH.

C. G.

CAROBBIIITE

H. STRUNZ. — Carobbiit, ein neues Mineral. — *Rendiconti Acc. Miner. Italiana*, anno XII.

KF

Crist. — Cubique. $a = 5,40$ Å. Isotype de la halite.

Phys. — Minuscules cristaux cubiques, Clivage (100).

Opt. — Incolore. $n = 1,362$.

Chim. — Composé de fluor et de potassium avec un peu de chlore et de sodium.

Gis. — Sur des stalactites d'une caverne dans des laves du cratère du Vésuve.

Étym. — Dédiée au Prof. G. CAROBBI qui découvrit le minéral en 1934 et le décrivit sans le nommer (*Atti della Reale Acad. Sci., Lettere ed Arti di Modena*, 14, 1-12, 1936).

F. P.

CARPATHITE

G. L. PIOTROWSKY. — Un nouveau minéral des Carpathes. *Min. Sbornik Soc. Géol., Lwow*, n° 9, 120-7, 1955 (d'après *Notes Soc. Minéralogique, Moscou*, n° 3, 2^e série, 285, 385, 1956).



Crist. Probablement monoclinique. Les cristaux naturels présentent les formes (001), (100) et $(\bar{h}0l)$.

Phys. — En agrégats fibreux, en cristaux aciculaires. Dureté = 1; $d = 1,40$. Point de fusion : 430°. Le diagramme de poudre est différent de ceux fournis par la curtisite et l'hollite.

Opt. — Jaune. Poussière jaune clair. Biaxe. n_p suivant A. Le plan des axes est perpendiculaire à (010). Les indices de réfraction sont :

$$n_p = 1,780 ; n_m = 1,977-1,982 ; n_g = 2,05-2,15.$$

Chim. — L'analyse chimique donne les résultats suivants :

C = 92,22	H = 4,08	O (par différence) = 3,70
92,08	4,03	3,88

La carpathite est facilement soluble dans l'aniline et la pyridine.

Gis. — Trouvée en association avec la curtisite dans une zone de contact des Carpathes orientales.

Résumé sur traduction de M. SAKOVITSCH.

C. G.

DUTTONITE

M. E. THOMPSON, C. H. ROACH et R. MEYROWITZ. Duttonite, new vanadium mineral from Peanut mine, Montrose County, Colorado. *Science, U.S.A.*, 123, n° 3 205, 990.



Crist. — Monoclinique, pseudo-orthorhombique. $I\ 2/c$ près voisin de Imcm . $a = 8,80 \pm 0,02$; $b = 3,95 \pm 0,01$; $c = 5,96 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $\beta = 90^\circ 40' \pm 5'$.

Phys. — Croûtes et enduits formés de cristaux à contour hexagonal, minuscules à 0,5 mm. Dureté : 2,5. $d = 3,24$ (calc.).

Opt. — Brun clair. Éclat vitreux. Biaxe positif. $2V \simeq 60^\circ$. Dispersion modérée $r < v$. n_p (sur a) = $1,810 \pm 0,003$; n_m (sur c) = $1,900 \pm 0,003$; n_g (sur b) $> 2,01$. Pléochroïque : p brun rosâtre pâle, n_m brun jaune pâle, n_g brun pâle. Propriétés optiques très voisines de celles de l'uvanite.

Chim. — Analyse par R. MEYROWITZ :

V_2O_3	2,6
V_2O_4	75,3
FeO	0,4
H_2O	18,1
Insol.....	4,2
	<hr/> 100,6

Gis. — Mine Peanut (Montrose County, Colorado). Le minéral n'est pas oxydé et comporte principalement : montroséite, aramontroséite, silicates vanadifères, uraninite et coffinite, imprégnant le grès et remplaçant le bois charbonneux. La duttonite se présente, associée à la mélanovanadinite et au sélénium natif, sur les enduits d'un oxyde de vanadium, dans les assises du minerai.

FERROFERRIMARGARITE

A. I. GINZBURG. — Sur un nouveau minéral du groupe des silicates « friables » *Trud. Mus. Miner. Acad. Sci., U.R.S.S.*,

n° 4, 70-7, 1955 (d'après : *Notes Soc. Minéralogique, Moscou*
n° 3, 2^e série, 285, 381, 1956).



Phys. — En agrégats terreux et en formations vermiculaires, formées par de très fines lamelles. $d = 2,60\text{-}2,62$. Les raies principales du diagramme de poudre sont : 2,573 ; 2,041 ; 4,231 ; 3,938 Å.

Opt. — De gris violet à gris jaune. Au microscope, présente une extinction roulante. Biaxe positif. $2V = 20^\circ$. Les indices de réfraction sont : $n_p = 1,645$; $n_g = 1,649$.

Chim. — Analyse microchimique de P. E. AREST-LAKOUBOVITSCH :

SiO ₂	30,91
Al ₂ O ₃	35,62
Fe ₂ O ₃	17,37
FeO	n. d. (sic)
MgO	2,47
CaO	6,97
H ₂ O	6,97
	<hr/> 100,31

Le minéral est insoluble dans les acides. Sa courbe d'analyse thermique différentielle présente un net crochet endothermique à 990°.

Gis. — Dans les pegmatites de Mursink.

Obs. — Déjà signalé comme « phosphate d'alumine inconnu » dans une pegmatite de Gorikho en Mongolie du Nord.

D'après traduction de M. SAKOVITSCH.

C. G.

GARRELSITE

C. MILTON, J. M. AXELROD et F. S. GRIMALDI. — New mineral, garrelsite ($\text{Ba}_{0,65} \text{Ca}_{0,29} \text{Mg}_{0,06}$) from the Green River formation. *Bull. Géol. Soc. Am.* (résumé), 66, 1597, 1955.

Crist. — Monoclinique. Aa ou $A\ 2/a$. $a = 13,43$, $b = 8,45$; $c = 14,61$ Å; $\beta = 114^\circ 19'$; $Z = 4$. Cristaux en bipyramides rec : (110) $(\bar{1}\bar{1}0)$ $(2\bar{1}\bar{1})$; faces striées par l'alternance prisme-pyramide.

Phys. — Petits cristaux. $d = 3,68$.

Opt. — Incolore. Biaxe négatif. $2V = 72^\circ$ n_g (sur b) $= 1,640$ $n_o = 1,633$; $n_p = 1,620$ à $\pm 0,003$.

Chim. — Une analyse sur 27 mg (non donnée) a conduit à la formule ci-dessus, analogue à celles de la datolite et de la alkerite.

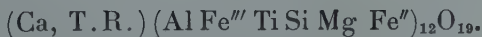
Gis. — Dans une carotte de sondage de la *Sun Oil Co*, puits South Ouray n° 1 (Uintah County, Utah) dans un schiste dolomitique brun contenant : nahcolite, shortite, searlesite, et urtztite microscopique.

Étym. — Dédiée à R. M. GARRELS de l'Université de Harvard.

F. P.

HIBONITE

H. CURIEN, C. GUILLEMIN, J. ORCEL et M^{lle} M. STERNBERG. — Hibonite, nouvelle espèce minérale. *C. R. Acad. Sci.*, 242, 845-7, 1956..



Crist. — $P(6/m)mc$. $a = 5,60$; $c = 22,12$ kX; $Z = 2$. Structure de la magnétoplumbite. Prismes hexagonaux aplatis sur (001) ou pyramides aiguës atteignant 4 cm.

Phys. — Clivage (0001) facile, plan de séparation $(10\bar{1}0)$. Tenace. Cassure subconchoïdale. Dureté : 7,5 à 8.

$$d = 3,84 \pm 0,01.$$

Radioactivité très faible.

Opt. — Brun noir à noir. Éclat vitreux. Brun rougeâtre légèrement translucide en fines esquilles. Uniaxe négatif. $n_o = 1,807 \pm 0,002$ (brun gris clair), $n_e = 1,79 \pm 0,01$ (gris air).

Chim. — Infusible au chalumeau. Très lentement soluble dans le mélange $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{PO}_4\text{H}_3$. Par spectrographie : Al, Ti, Fe, Mg, Ca : fortes teneurs, Si : faible teneur, Cr, Cu, Mn, Na : très faible teneur. *Analyse* par P. PATUREAU.

SiO_2	1,50
Al_2O_3	74,00
TiO_2	8,50
Fe_2O_3	0,45
FeO	2,30
T.R.	3,50
CaO	6,50
MgO	3,20
	<hr/>
	99,95

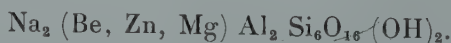
Gis. — Dans les alluvions et éluvions de la rive gauche de Manambolo (région de Fort Dauphin, Madagascar) et parfois dans des calcaires métamorphiques riches en plagioclase calciques, associée à : corindon, spinelle et thorianite.

Étym. — Dédicée à P. HIBON qui découvrit le minéral.

F. P.

KARPINSKITE

L. L. CHILINE. — La karpinskite, un nouveau minéral. *C.R. Acad. Sci. U.R.S.S.* 107, p. 737-9, 1956.



Crist. — Rhomboédrique, $a = 14,24$; $c = 4,83$ Å. Cristaux aciculaires hexagonaux. Diagramme de poudre donné.

Phys. — Rosettes fibro-radiées. Un clivage prismatique peu net. Cassure inégale. Dureté : 2 au plus. $d = 2,545$.

Opt. — Blanc. Éclat nacré. Incolore en lame mince. Uniaxe positif. $n_g = 1,518$; $n_p = 1,511$.

Chim. — Au tube fermé : donne de l'eau, devient grisâtre. Insoluble dans les acides ordinaires. *Analyse* par V. A. MOLEVA :

SiO ₂	56,68
TiO ₂	traces
Al ₂ O ₃	16,40
Fe ₂ O ₃	0,06
BeO	2,58
ZnO	3,26
MgO	0,78
Na ₂ O	9,18
K ₂ O	1,55
H ₂ O (+ 100°)...	5,00
H ₂ O (− 100°)...	2,50

99,99 (*sic*, pour 97,99).

En plus, par analyse spectrale : Ga et Ca : 0, n % ; Pb, u, Zr, Sr et Mn : 0, 0, n % ; Nb : 0,01 %. L'analyse thermique montre trois phénomènes exothermiques : à 90°, départ eau hygroscopique ; à 340°, départ d'eau de constitution ; à 900°, probablement fusion.

Gis. — Dans une petite lentille de pegmatite alcaline encaissée dans une lujavrite. La pegmatite est formée d'albite, natrolite, feldspath potassique, chabasie, et contient de nombreux autres minéraux. La karpinskiste se trouve dans les fissures de l'albite qu'elle remplace souvent, et plus rarement dans la natrolite.

Étym. — Dédiée à A. P. KARPINSKY, ancien président de l'Acad. Sci. U.R.S.S.

Obs. — La localisation du gisement n'est pas donnée, il est seulement indiqué : « sur le versant nord, d'un des massifs alcalins du N ». Il s'agit sans doute de la presqu'île de Kola, car l'étude aux rayons X a été effectuée au *Labor. S. M. Jikov de la filiale de Kola de l'Acad. Sci. U.R.S.S.* Rien n'indique à quoi sont dus les 2 % manquants dans l'analyse, mais si on les attribue à SiO₂ on obtient un nombre d'atomes plus voisin de la formule théorique (5,9 au lieu de 5,7 donné pour la formule). Parmi les minéraux associés l'auteur cite, sans référence, un minéral jaune en tablettes, la *kojanovite* (*karnasourtite*). Je n'ai trouvé aucun renseignement sur ces deux noms.

(Résumé sur traduction de G. JOURAVSKY.)

F. P.

LIZARDITE PARA-CHRYSOTILE

E. J. W. WHITTAKER et J. ZUSSMAN. — The characterization of serpentine minerals by X-ray diffraction. — *Miner. Mag. G. B.*, 31, 107-26, 1956.

La classification suivante, basée sur la structure, est proposée pour les minéraux de la serpentine.

1. — Chrysotile avec trois variétés :

Ortho-chrysotile (cf. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 16 1956).

$$a = 5,32; b = 9,2; c = 14,64 \text{ \AA}; \beta = 90^\circ.$$

Clino-chrysotile (*ibid.*).

$$a = 5,34; b = 9,2; c = 14,65 \text{ \AA}; \beta = 93^\circ 16';$$

Para-chrysotile (*nouv. var.*).

$a = 9,2$ et structure très semblable à celle de l'ortho-chrysotile (a est suivant l'axe de fibre, c , l'axe entre feuillets).

2. — Lizardite (*n. sp.*).

$$a = 5,31; b = 9,2; c = 7,31 \text{ \AA}; \beta = 90^\circ.$$

La structure est probablement constituée par des feuillets $\text{H}_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$ empilés orthogonalement l'un sur l'autre avec un degré d'ordre variable dans les trois dimensions.

3. Antigorite.

$$a = 43,5; b = 9,25; c = 7,26 \text{ \AA}; \beta = 91^\circ 23'.$$

Gis. — 31 échantillons provenant de localités les plus diverses ont été examinés. La plupart des échantillons de roches massives, vert jaunâtre ou vert clair, sont formés de lizardite. La plupart des échantillons écaillés qui montrent un degré d'ordre quelconque suivant l'axe a sont formés de chrysotile, quelques-uns de lizardite et aucun d'antigorite. Tous les échantillons écaillés qui ont l'axe de fibre suivant b sont formés d'antigorite, à l'exception du para-chrysotile qui n'a été observé qu'en intercroissances avec l'ortho et le clinochrysotile.

Étym. — Lizardite : de la région du Lizard (Cornouailles, Angleterre) où se trouvent des serpentines à lizardite.

F. P.

MAGNUSSONITE

O. GABRIELSON. — Magnussonite, a new arsenite mineral from the Langban mine in Sweden. *Ark. Mineral. Geol., Sverige*, 2, n° 4, 133-5, 1956.



Crist. — Cubique. $a_0 = 16,05 \pm 0,05 \text{ \AA}$; $Z = 16$.

Phys. — En croûtes grenues. Vert jaune à vert émeraude. Parfois vert bleu. Poussière blanche. Éclat vitreux. Dureté 5 — 4. $d = 4,30$; 4,23 (calc.). L'indice de réfraction $1,980 \pm 0,005$. Les principales raies du diagramme de Debye-herrer sont : 2,85 ; 2,47 ; 3,12 ; 1,74 ; 8,01 ; 4,02.

Chim. — *Analyse* de R. BLIX :

CuO	2,07
MnO	47,24
MgO	1,47
As ₂ O ₃	43,49
H ₂ O	1,16
Cl	0,84
Ins. (barytine) ..	3,68
	<hr/>
	99,95
 O = Cl ₂	 0,19
	<hr/>
	99,76

La formule de la magnussonite est semblable à celle de la nemanite $\text{Pb}_5\text{Cl} (\text{AsO}_3)_3$ bien que les minéraux aient des structures différentes.

Gis. — Se trouve avec la dixenite dans les fissures de la lomie.

Étym. — En l'honneur du professeur N. H. MAGNUSSON, directeur du Geological Survey suédois.

C. G.

PARADAMITE

G. SWITZER. — Paradamite, a new zinc arsenate from Mexico. — *Sciences, U.S.A.*, 123, n° 3206, p. 1039, 1956.



Crist. — Triclinique. Analogue arséniaté de la tarbutite dimorphe de l'adamite. Principales raies du diagramme de poudre : 6,33 (10), 3,71 (10), 2,99 (9), 2,84 (9), 2,49 (8).

Phys. — Cristaux équants, un peu arrondis et striés, atteignant 5 mm, ou groupés en gerbes. Clivage (010) parfait.

$$d = 4,55 \pm 0,02.$$

Opt. — Jaune pâle. Poussière blanche. Éclat vitreux, perle sur le clivage, Biaxe négatif. $2V = 50^\circ$. $n_p = 1,726$; $n_m = 1,777$; $n_g = 1,780 \pm 0,002$.

Chim. — Analyse par G. SWITZER :

ZnO.....	56,22
FeO.	0,45
Fe ₂ O ₃	0,12
As ₂ O ₅	40,17
H ₂ O +.....	3,44
H ₂ O —.....	néant
	<hr/>
	100,40

Gis. — Mine d'Ojuela (Mapini, Durango, Mexique). Associée à la mimétite et l'adamite sur de la limonite. Le gisement contient par ailleurs de la legrandite, de la plattnérite et la mürdochite.

F. P.

PHOSPHATBELOVITE

(c. f. : p. 593).

SIMPLOTITE

M. E. THOMPSON, C. H. ROACH, et R. MEYROWITZ. — Simplotite, new calcium tetravanadate, from the Colorado Plateau — *Sciences, U. S. A.*, 123, n° 3207, p. 1078, 1956.



Crist. — Monoclinique, pseudo-quadratique. $C2/m$.

$a = 8,39$; $b = 17,02$; $c = 8,37$ à $\pm 0,02$ Å; $\beta = 90^\circ 25' \pm 5'$.

$z = 4$.

Phys. — Agrégats de cristaux aplatis. Clivage p micacé. Très tendre. $d = 2,65$ (calc.), $2,64 \pm 0,02$ (mes.).

Opt. — Presque noir en agrégats, vert jaune en minces lamelles. Biaxe négatif. $2V \simeq 23^\circ$. Dispersion croisée faible.

(sur b) $= 1,705$; $n_m = 1,767$; n_g (à $+ 58^\circ$ de c) $= 1,769$ à $0,002$. Pléochroïsme : n_p jaune, n_m et n_g verts.

Chim. — Analyse par R. MEYROWITZ sur 70 mg :

CaO.....	11,6
V ₂ O ₄	67,7
V ₂ O ₅	0,5
H ₂ O.....	18,4
Insol.....	0,5
	<hr/> 98,7

En outre, par spectrographie : Mg et Al 0,1 à 0,5 %; Na, et F 0,05 à 0,1 %.

Gis. — Mine Peanut (Montrose County, Colorado). Encaissée sur les cassures du grès minéralisé, associée à : dutonite (*n. sp.*, voir plus haut), mélanovanadinite, sélénite et un oxyde de vanadium non décrit. Trouvée aussi en quatre autres mines d'uranium et vanadium du Plateau du Colorado (Colorado et Utah), dans un minerai relativement oxydé; associée à : montroséite, paramontroséite, silicates radifères, uraninite et coffinite.

Étym. — Dédié à J. R. SIMPLOT, ancien propriétaire de la mine Peanut.

F. P.

SMYTHITE

R. C. ERD et H. T. EVANS. — The compound Fe_3S_4 (smythite) found in nature. *J. amer. chem. Soc.*, 78, 2017, 1956,



Crist. — Rhomboédrique. $R\bar{3}m$. $a_0 = 3,47$; $c_0 = 34,5$ Å.

$z = 3$.

Phys. — Petites lamelles. Couleur bronze. Opaque. Ferromagnétique. $d = 4,06 \pm 0,03, 4,09$ (calc.).

Chim. — L'analyse qualitative montre qu'il s'agit d'un sulfure de fer.

Obs. — Il existe d'étroites ressemblances entre les propriétés chimiques et physiques de ce minéral avec la pyrrhotite, mais les diagrammes de Debye-Scherrer sont absolument différents.

Gis. — En inclusions dans des cristaux de calcite de Blount, Indiana,

Étym. — En l'honneur du professeur C. H. SMYTH, Jr de Princeton University.

Disc. — Il s'agit d'une description préliminaire. Il faut regretter l'homonymie avec la smithite Ag As S_2 .

C. G.

SANS NOM

C. FRONDEL. — Mineral composition of gummite — *American Mineral.*, 41, p. 539-68, 1956.

Minéral A :

Crist. — Principales raies du spectre de poudres : 3,49 (10), 6,37 (7), 3,18 (7), 3,02 (5). Le spectre de l'échantillon Ruggles change complètement après chauffage à 500°.

Phys. — Agrégats microcristallins.

Opt. — Orangé vif à jaune orangé ou jaune d'or. Éclat terreux à légèrement vitreux et translucide. En lamelle mince : jaune, non pléochroïque. $n = 1,78$ à $1,88$ pouvant atteindre $1,96$. Biréfringence faible à modérée. Biaxe positif, $2V$ moyen.

Chim. — Par spectrographie semi-quantitative : oxyde d'uranium ou uranate contenant des quantités appréciables de Pb, K, Na, Ca et Ba, variables d'un échantillon à l'autre. Peut-être existe-t-il des substitutions entre ces éléments? Le minéral de Ruggles $n \simeq 1,96$ contient 5 à 10 % Pb et 0,5 à 1 % Ca et K; celui de Palermo avec $n \simeq 1,84$ contient 1 à 5 % Pb et K, et 0,1 à 0,5 % Ca, Ba et Na.

Gis. — Dans la gummite de 6 localités : pegmatites de North Vilton, Palermo, Ruggles, Alstead et Beryl Mountain (New Hampshire, U. S. A.) et de Crassy Creek (Mitchell County, Caroline du Nord, U. S. A.).

Minéral B :

Crist. — Spectre de poudre pratiquement identique à celui de la kasolite.

Phys. — Agrégats microcristallins, terreux, formés de minuscules débris et fibres.

Opt. — Jaune paille à brun jaunâtre pâle, plus clair que la couleur de la kasolite. $n_p = 1,825$; $n_m = 1,84$; $n_g = 1,867$. Axe positif, 2 V moyen. En lame mince : presque incolore à une pâle.

Chim. — Probablement, analogue calcique de la kasolite.

Gis. — Entoure ou même remplace entièrement la gummite rouge orangé; parfois en croûtes dans des cassures. Reconnu dans les pegmatites de Bob Ingersoll (Pennington County, Dakota du Sud) et de Ruggles (près de Grafton Center) et de Beryl Mountain (New Hampshire); dans la zone de Mica Lake (Hahn's Peak, Colorado); et à Bisundi (Rajputana, Inde).

Minéral C :

Crist. — Spectre de poudre voisin de ceux de la fourmariéte et de la schoepite et identique à celui d'un échantillon de uranate hydraté de plomb : 3,46 (10), 3,09 (10), 1,916 (6), 1,730 (6), 6,95 (5), 1,991 (5).

Phys. — Agrégats microcristallins. $d = 5,39$ (analyse 2).

Opt. — Brun orangé, brun rougeâtre ou brun chocolat. Moussière jaune moutarde. $n = 1,77$ à $1,82$. Biaxe positif; 2 V moyen.

Chim. — Analyse sur des échantillons un peu hétérogènes; mine Wiseman, d'après Ross, HENDERSON et POSNJAK; Mitchell County par R. MEYROWITZ :

	1	2
CaO.....	0,90	2,1
BaO.....	2,16	—
PbO.....	5,28	4,0
Fe ₂ O ₃	0,29	—
Al ₂ O ₃	0,86	—
UO ₃	77,99	77,4
SiO ₂	1,97	1,4
H ₂ O.....	8,90	9,3
K ₂ O.....	0,86	—
Na ₂ O.....	0,51	1,1
UO ₂	—	0,4
ThO ₂ et T. R. . .	1,06	—
R ₂ O ₃ (Y, Al) . . .	—	4,5
Insol.	0,08	—
	<u>100,86</u>	<u>100,2</u>

Analyse spectrographique d'un échantillon d'Easton : U principal constituant; Th, Pb, Ca et Ba de 1 à 10 %.

Gis. — Dans la gummite des mines Wiseman et McKinney (Mitchell County, Caroline du Nord), de Easton (Pennsylvanie) et de Newry (Maine).

F. P.

ESPÈCE DISCRÉDITÉE

« AVELINOITE » = CYRILOVITE

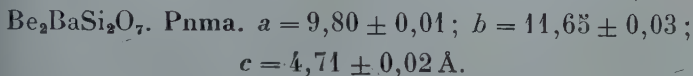
H. STRUNZ. — Identität von Avelinoit und Cyrilovit. — *N. Jahrb. Miner., Monatsb.*, 187-9, 1956.

Les propriétés cristallographiques, physiques et optiques des deux minéraux sont identiques. L'auteur admet pour la cyrilovite la formule $\text{NaFe}_3''(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, établie pour l'avelinoite (*Cf. Bull. Soc. fr. Min. Crist.*, 74, 481, 1955) bien que l'analyse de la cyrilovite n'indique que des traces de Na (*Cf. Bull. Soc. fr. Min. Crist.*, 79, 158, 1956).

NOUVELLES DONNÉES

BARYLITE

J. C. SMITH. — Unit. cell and space group of barylite. — *Amer. Mineral.*, 41, 512-3, 1955.



Ces valeurs sont un peu plus fortes que celles établies par GIBBERG pour la barylite de Langban, probablement parce qu'à Langban, Ca remplace un peu Ba, tandis qu'à Franklin c'est b.

EBELMENITE = CRYPTOMELANE

J. BOULADON et G. JOURAVSKY. — Les gisements de manganèse volcanogènes de Tiouine (Infracambrien du Sud marocain). — *Notes et Mém. Serv. géol.*, Rabat, n° 127, 80, 1955.

Ibid. — Sur l'ébelménite de Boulbab (région de Meknès). — *Notes et Mém. Serv. géol.*, Rabat, n° 128 (*Notes Serv. géol. Maroc*, 13, 155-9, 1955).

(Pour la cryptomélane, cf. *Bull. Soc. fr. Min. Crist.*, 73, 104, 1950.)

FERROSELITE

E. Z. BOURIANOVA. — Nouvelles données sur la ferroselite. — *Notes Soc. Minéralogique, Moscou*, n° 3, 2^e série, 285, 286-91, 1956.

L'auteur donne pour cette espèce (cf. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 159, 1956) les principales formes, les diagrammes de Debye-Scherrer et une analyse du produit naturel.

C. G.

HEWETTITE

METAHEWETTITE

W. H. BARNES. — « Hewettite » and « metahewettite. » — *Amer. Miner.*, 40, 689-91, 1955.

« Il semble qu'il y ait trois types d'échantillons étiquetés « hewettite » ou « métahebettite » :

1. — L'hewettite $\text{CaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (comprenant à la fois l'« hewettite » et la « métahebettite » d'HILLEBRAND, MERWIG et WRIGHT) qui existe sous trois formes hydratées au moins $n = 3,6$ (probablement) et 9.

2. — L'analogue sodifère, sans nom, de la hewettite, sous forme trihydratée. $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (signalé par Mrs WEEKS. Cf. *Bull. Soc. fr. Min. Crist.*, 77, 1431, 1954) dont la structure n'est pas sensible à l'eau.

3. — Peut-être une variété mixte-sodium de l'analogue sodifère, elle aussi insensible à l'hydratation et à la déshydratation.

STARKEYITE

O. R. GRAWE. — Starkeyite, a correction. — *Amer. Mineralogist*, 41, 662, 1956.

Efflorescence sur un mélange de pyrite et de marcasite de la mine Starkey (Madison County, Missouri) décrite par l'auteur comme $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*Missouri Geol. Survey and Water Resources*, 209-10, 1945). Est en réalité : $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

STAUROLITE

V. J. HURST, J. D. H. DONNAY et C. DONNAY. — Staurolite twinning. — *Miner. Mag., G. B.*, 31, 145-63, 1956.

STILPNOMELANE

C. O. HUTTON. — Further data on the stilpnomelane mineral group. — *Amer. Miner.*, 41, 608-15, 1956.

E. K. LAZARENKO. — Sur la stilpnomelane. — *Miner. Sbornik, Soc. géol. Lvov.*, n° 3, 119-44, 1954.

- **TARANAKITE**
BRUSHITE

J. W. MURRAY et K. V. DIETRICH. — Brushite and taranakite from Pig Hole cave, Giles County, Virginia. — *Amer. Miner.*, 41, 616-26, 1956.

TSCHEFFKINITE

H. W. JAFFE, H. T. EVANS JR et R. W. CHAPMAN. — Occurrence and age of chevkinite from the devil's slide fayalite-quartz syenite near Stark, New Hampshire. — *Amer. Miner.*, 41, 474-87, 1956.

WAD

J. BOULADON, TH. DE CICHOCKI et C. JOURAVSKY. — Sur une variété particulière de wad provenant du Djebel Ali Kourati (région de Mogador). — *Notes et Mém. Serv. géol., Rabat*, n° 128 (*Notes Serv. géol.*, 13, 161-4, 1955).

Wad fibreux, de densité apparente très faible, remarquable par sa richesse en magnésium et sodium. Peut-être apparenté à la lithiophorite ?

COURTES NOTES

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1956). LXXIX, 612-3.

SUR QUELQUES MINÉRAUX DES ÉTABLISSEMENTS FRANÇAIS DE L'Océanie

PAR M^{lle} S. CAILLÈRE,
Laboratoire de Minéralogie du Muséum.

Au cours d'une mission effectuée en 1955 dans les territoires français d'Océanie, M. Aubert de la Rüe a rapporté une série de minéraux recueillis dans des formations superficielles. Il s'agit principalement de produits d'altération, silicates et hydroxydes, auxquels s'ajoutent des cristaux isolés résultant de la désagrégation des roches préexistantes.

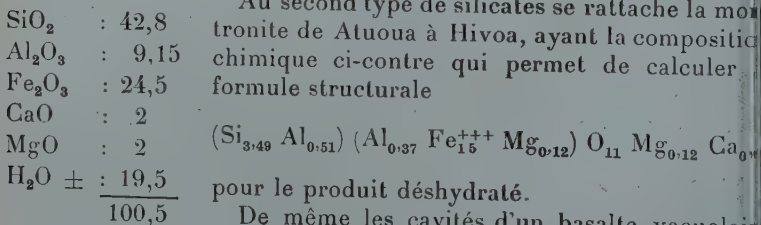
Parmi les produits de néoformation se rencontrent des minéraux argileux de type kaolinique ou montmorillonitique.

Dans le premier se classe l'argile de Huahine (Archipel de Société), produit blanc renfermant 85 % de kaolinite ainsi que celui résultant de la décomposition d'un basalte à l'olivine près de Moré à Rurutu (Archipel Tubai). Cette dernière contient 75 % de kaolinite associée à des hydroxydes de fer.

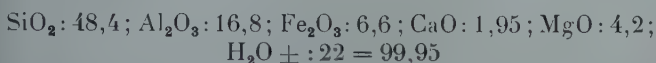
A ce premier type appartient l'argile pulvérulente provenant de la côte sud de la presqu'île de Taïarapu qui est une halloysite.

Signalons qu'à Hivaoa (Archipel des Marquises) l'halloysite associée à de la montmorillonite a été trouvée, remplissant des filonnets d'un basalte qui renferme en outre de petits amas lenticulaires d'alunite.

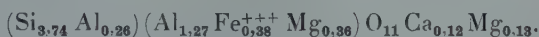
Au second type de silicates se rattache la montmorillonite de Atuoua à Hivaoa, ayant la composition chimique ci-contre qui permet de calculer la formule structurale



de la côte ouest de Raiatea (Iles sous le Vent) sont remplies par un minéral blanc crème. L'analyse chimique a donné les résultats suivants :



qui montrent que l'on est en présence d'une beidellite répondant à la formule structurale :



A Papeari (Tahiti) on trouve des concrétions dures, blanc grisâtre appelant l'aspect extérieur de la lechatélierite. Elles sont essentiellement constituées par l'hydrargillite, associée à 30 % de kaolinite.

Quant aux masses manganésifères rencontrées surtout à Rurutu, elles apparaissent formées par des psilomélanes cobaltifères et renferment un minéral dont les propriétés correspondent à celles de la romanéchite-cryptomélane⁽¹⁾.

C'est encore de Rurutu que proviennent des cristaux vert foncé d'augite de 1 cm de hauteur ainsi que des débris opaque noir brillant.

Ces derniers sont constitués par un minéral isotrope renfermant 2,5 % de FeO, 26 % de Fe₂O₃ et 41 % de TiO₂. Il s'agit d'une titanomagnétique.

Cette étude a permis d'identifier parmi les produits de néoformation la kaolinite, l'halloysite, la nontronite, la beidellite, l'hydrargillite, l'alunite et de trouver dans des psilomélanes la polianite et la romanéchite-cryptomélane. Il faut signaler enfin comme minéraux détritiques, l'augite et la titanomagnétite.

(1) Minéral décrit par Ramsdell en 1942 dont la composition chimique correspond sensiblement à celle de la romanéchite. *Amer. Min.*, 1942, 27, 611.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1956). LXXIX, 614-5.

EXAMEN MICROSCOPIQUE DE LA GANGUE ET MÉTALLOGÉNIE DU GITE DE WOLFRAM DE LEUCAMP (CANTAL)

PAR P. COMTE ET G. DEICHA,
Laboratoire de Géologie Appliquée de la Sorbonne.

Prospecteurs et mineurs établissent souvent des distinctions empiriques entre des gangues de même nature minéralogique, traduisent par des dénominations imagées des différences subtiles d'aspect (p. ex. quartz « gras »). La signification pratique de ces nuances n'est plus à démontrer, tant sur le terrain que pour

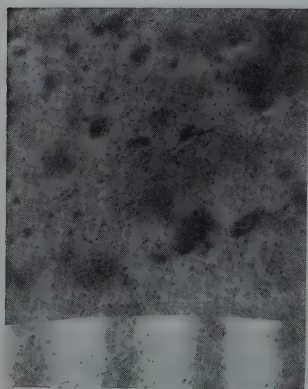


FIG. 1. — Inclusions dans le quartz de la gangue de Leucamp. Équidistance de l'échelle micrométrique : 10 μ .

l'exploitation ; cependant leur cause échappe souvent à l'étude des échantillons au laboratoire. Cette dernière manque son but lorsqu'elle ne porte pas une attention suffisante aux gangues. Ce sont en particulier les gangues qui permettent de faire des observations suggestives sur les inclusions fluides ; le gîte de wolfram de Leucamp nous servira d'exemple ici.

Situé au sud de la région volcanique du Cantal, entre Aurillac et Entraygues, ce gîte a été l'objet de plusieurs études dont la plus récente et la plus détaillée est due à M. Weppert (1950). Le wolfram est localisé dans des filons de quartz plus ou moins puissants présentant des géodes. Ces filons font partie d'un champ assez

dense et très faillé, localisé dans des micaschistes à peu de distance d'un stock de granite.

Une vingtaine de préparations de gangue, constituées soit par des esquilles isolées soit par des montages à trois grains (Deicha G., 1955) ont été examinées. Toutes nous ont révélé la présence de très nombreuses inclusions. Au cours d'observations à l'immersion, nous avons effectué plusieurs numérations : pour un

champ microscopique de 25μ de diamètre et pour une épaisseur de préparation de l'ordre de 30μ nous avons compté une demi-douzaine à une douzaine d'inclusions, en ne retenant que celles dont les dimensions sont supérieures à 1μ . Un calcul simple montre que dans ces conditions le nombre d'inclusions se chiffre en *centaines de millions au centimètre cube*, soit une fréquence comparable à celle évaluée par différents auteurs pour les inclusions fluides dans les granites.

L'abondance même de ces objets en rend l'étude délicate. Malgré leur petitesse la part peut être faite, dans certains cas, entre les inclusions secondaires nettement réparties suivant des cassures du quartz et des inclusions dont la formation est antérieure à l'ouverture de ces cassures. Ces inclusions plus anciennes sont parfois de taille plus grande. Dans le cas où une bulle est nettement visible au sein des cavités, le degré de remplissage reste nettement à l'avantage de la solution aqueuse. Une certaine indétermination sur le caractère primaire de ces inclusions pouvant subsister nous n'avons pas pensé devoir donner de température de remplissage. De récentes mesures sthétoscopiques avaient fourni M. Pelletier (1952) des températures de décrépitation de 220° et 300° C. Une mesure par décrépitoscopie nous a permis d'observer un abondant dégagement gazeux vers 250° C. Malgré ce recoupe-ment l'interprétation de telles mesures indirectes doit être faite avec la plus grande prudence. Il est contre-indiqué de tirer argument de telles mesures lorsque les échantillons étudiés contiennent des *quantités notables de gaz* se trouvant déjà sous pression à température ordinaire; des essais par écrasement à froid sur les échantillons étudiés nous ont montré qu'il en était ainsi de la gangue de Leucamp. Ce dernier fait est à rapprocher de la présence de constituants fugaces dans des gangues de gîtes métallifères pour lesquels l'intervention de fluides géochimiques d'origine profonde est pas contestée.

BIBLIOGRAPHIE

- REICHA, G., (1955). — *Les lacunes des cristaux et leurs inclusions fluides, signification dans la genèse des gîtes minéraux et des roches.* Masson et Cie, Paris.
- PELLETIER, M. (1952). — *Étude décrépitoscopique du filon de fluorine de Beix (Puy-de-Dôme) et de quelques minéraux du Massif Central français.* Dipl. Études sup., Fac. Sci. Clermont-Ferrand.
- PEPPE, M. (1950). — *Contribution à l'Étude des gîtes de tungstène Français.* Thèse Université de Nancy.
-

BIBLIOGRAPHIE

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1956). LXXIX, 616-621.

Physics and chemistry of the earth, A progress Series I, par L. H. AHRENS, K. RANKAMA, S. K. RUNCORN, éditeur : Pergamon Press, Londres, 1956, 1 vol., 317 pages, 51 figures, prix : 55 s.

On ne peut que se réjouir de l'heureuse initiative des éditeurs de ce livre qui se proposent de publier chaque année une série d'exposés d'ensemble sur la physique et la chimie de la Terre. L'étude de la Terre se rattache en effet à de si nombreuses disciplines qu'il est pratiquement impossible au spécialiste de se tenir au courant des progrès des disciplines voisines par la lecture de mémoires originaux.

La Terre est une enfant trouvée, dont la naissance est tout à fait obscure ; c'est du moins le sentiment que l'on retire de l'exposé de Sir Harold Jones sur l'origine du système solaire, qui ouvre le volume ; en quelques pages, le savant astronome déroule sous nos yeux le chemin parcouru depuis Kant jusqu'à Kuiper, pour conclure avec sagesse que le problème n'est pas encore résolu.

On reste dans le domaine de la science supputative avec le chapitre sur la répartition des températures à l'intérieur de la Terre de J. Verhoogen. On peut en effet se demander si l'accord relatif des diverses méthodes ne tient pas plus à un heureux choix de hypothèses de départ, qu'à l'approche de la vérité, comme le pense avec optimisme l'auteur.

Par contre la répartition des densités à l'intérieur de la Terre paraît à peu près bien connue. Les méthodes qui ont conduit à ce résultat, et les hypothèses formulées pour en rendre compte, sont présentées magistralement par K. E. Bullen.

Raymond Hide nous parle ensuite de l'hydrodynamique du noyau terrestre. Il s'agit peut-être là d'un sujet un peu particulier pour figurer dans un ouvrage de ce genre, quoique fondamental pour l'interprétation du champ magnétique terrestre.

Les méthodes radioactives de détermination des âges géologiques font le pont entre les parties physique et chimique de l'ouvrage. L. H. Ahrens leur consacre un exposé court mais substantiel. Les possibilités d'évasion d'atomes entre le moment où le minéral cristallise

illuse et celui où on fait les mesures sont particulièrement soulignées; la nécessité d'un recoupement par plusieurs méthodes, où les pertes interviennent de façons différentes, paraît de plus en plus nécessaire.

Avec Rustum Roy et O. F. Tuttle qui nous parlent des synthèses hydrothermales, nous abordons franchement la géochimie. Il n'est pas besoin de souligner l'intérêt de ce chapitre étant donné la personnalité des deux auteurs, à qui nous devons quelques-uns des progrès les plus importants effectués récemment dans cette voie. Les nombreuses représentations de diagrammes d'équilibre seront particulièrement bienvenues des minéralogistes.

Cette série d'exposés s'achève par le chapitre de C. W. Correns sur la géochimie des halogènes. En dépit de recherches abondantes, importantes lacunes subsistent. Aussi est-ce avec une prudence, que devrait imiter beaucoup de géochimistes, que C. W. Correns présente le bilan. Un exemple montre la nécessité de ces précautions : nous n'avons aucune certitude quant à l'origine des chlorures de l'eau de mer, et du caractère véritablement cyclique, ou non, des migrations de cet élément.

Pour terminer l'ouvrage S. I. Tomkeiff s'est chargé de la tâche ingrate de résumer les recherches géochimiques faites en U.R.S.S. entre 1948 et 1953. Ces travaux sont si difficilement accessibles que nous lui en devons de grands remerciements.

Il ne nous reste plus qu'à souhaiter que le tome 2 de la série présente un aussi vif intérêt que le tome 1.

G. SABATIER.

*
* *

Dictionnaire pratique des pierres précieuses et d'ornementation, par A. ANDRÉ, suivi d'une *Notes sur les pierres synthétiques* par M. DÉRIBÉRE, éditeur : Publications minières et métallurgiques, Paris, 1956, 1 vol., 60 pages.

Les ouvrages qui traitent des pierres précieuses ne sont pas tous sérieux, ni raisonnables. Celui-ci l'est et c'est un grand mérite. La seule prétention est d'ailleurs de présenter très simplement, sous forme de dictionnaire, un répertoire des principales espèces en donnant pour chacune les caractères essentiels : nature chimique minéralogique, couleur, éclat, variétés naturelles, appellations antiques, imitations.

A la fin de l'ouvrage des tableaux classent les pierres d'après leur couleur, leur dureté, leur densité, leurs indices. Une table reprend enfin ces trois derniers caractères physiques dans une classification alphabétique des espèces.

M. Dérivé a ajouté une note sur le mode de synthèse des pierres artificielles les plus courantes.

Évitant la fausse érudition, ce petit livre constitue un document utile.

II. CURIEN.

*
* *

Elementary crystallography. — An Introduction to the Fundamental Geometrical Features of Crystals, par M. J. BUEGER
éditeur : J. Wiley, New York, 1956, 1 vol., 528 pages
605 figures, 160 × 220, prix : \$ 8,75.

La cristallographie géométrique a atteint un degré de maturité qui lui donne un aspect définitif ; le problème actuel est, en dehors du développement de certains de ses chapitres encore peu exploités, un problème pédagogique, d'ordre et de rigueur dans la présentation des raisonnements et des résultats. Le livre de M. Buerger appartient à ce genre de livres où l'élégance de la présentation est unie à l'intérêt scientifique de son contenu. L'auteur a voulu donner un aperçu complet de certains sujets fondamentaux de la géométrie des cristaux, en particulier de la symétrie. Il a exclu tout ce qui est en rapport avec la loi de Haüy, le calcul et la projection. Son contenu est restreint à trois sujets : la symétrie macroscopique des cristaux, leur symétrie microscopique ou atomique et la théorie des groupes appliquée à la symétrie. Les trois sujets ne sont pas complètement séparés dans des sections différentes du livre mais ils sont présentés souvent avec leur connexion logique. Par exemple le problème de la limitation de l'ordre des axes de symétrie et l'étude des systèmes de coordonnées sont étudiés à l'aide des réseaux de Bravais et les conclusions utilisées dans l'étude de la morphologie.

Le lecteur trouvera une déduction rigoureuse et originale de 230 groupes, question qui préoccupe en général les étudiants. Ce qu'on trouve rarement traitée d'une façon agréable à suivre. Des figures claires et nombreuses aident à comprendre cette déduction.

Malgré son caractère purement théorique et géométrique, le livre signale certains aspects pratiques de la détermination des symétries sans faire une critique approfondie des méthodes expérimentales. Il signale leur valeur et leur signification pratique. La description de chaque classe cristalline est précédée d'une liste de substances chimiques et de minéraux possédant cette symétrie, de sorte que le lecteur ne perd pas de vue que les cristaux ne sont pas des abstractions géométriques mais des réalités physiques.

En lisant le livre de M. Buerger nous avons regretté de ne pas

trouver un chapitre sur la partition de l'espace et un autre sur les complexes réticulaires.

Le grand nombre de tableaux, de figures et de définitions claires et rigoureuses sera très apprécié des spécialistes; le livre sera un régal pour tous les amateurs de cristallographie et servira aux étudiants comme base pour leurs études sur la géométrie des cristaux et la structure de la matière.

Mais l'intérêt pédagogique de l'ouvrage de M. Buerger ne doit pas nous faire oublier qu'il s'agit d'un livre dont la valeur principale est à notre avis, esthétique, et en ce sens il peut être considéré comme une œuvre d'art à laquelle la maison Wiley, déjà connue par la perfection de ses publications, a donné un aspect extérieur en accord avec le bel édifice géométrique qui constitue son contenu.

J. GARRIDO.

*
**

Théorie et technique de la radiocristallographie, par A. GUINIER, éditeur : Dunod, Paris, 1956, 2^e édition, 1 vol., 736 pages, 350 figures, 160 × 250, prix : 9 500 fr.

Dans cet ouvrage on retrouve les principaux sujets traités par l'auteur dans son livre « Radiocristallographie » paru en 1945; mais si le plan général a été conservé, par contre, presque tous les chapitres ont été largement développés et mis à jour. On peut ainsi se rendre compte des progrès réalisés pendant ces dix dernières années tant du point de vue technique, que du point de vue théorique; depuis 1945 de nombreux travaux ont été publiés; une abondante bibliographie des sujets traités le montre.

Les chapitres 1 et 2 traitent des propriétés générales des rayons X et des différentes sources, tubes et générateurs. *Le chapitre 3* donne un rappel des notions fondamentales sur la symétrie des cristaux, les types de réseaux cristallins et leur réseau réciproque, les lois de la diffraction des rayons X, la mesure de l'intensité des faisceaux diffractés, le calcul des pouvoirs réflecteurs, les facteurs d'extinction. *Le chapitre 4* est consacré aux méthodes les plus utilisées, les méthodes des poudres; tous les différents types de diagrammes sont envisagés du point de vue technique : montages Debye-Scherrer, Seeman-Bohlin, avec ou sans monochromateur, utilisation du diffractomètre à compteur G. M.; cette dernière technique, la plus récente, est de plus en plus utilisée; elle complète, mais ne remplace pas totalement, la méthode photographique: une installation photographique *moderne* ne donne peut-être pas des résultats aussi rapides que la méthode par enregistrement, mais elle peut donner des résultats aussi précis et présente l'avantage de

donner des diagrammes où la vue d'ensemble permet souvent de interprétations plus aisées. Les méthodes de dépouillement, mesure de la position et de l'intensité des raies, font l'objet du *chapitre 5*. Le *chapitre 6* donne les principales méthodes d'étude de la diffraction par les cristaux uniques, méthode de Laue et méthode du cristal tournant. La méthode de Laue est celle qui est la plus développée, étant donné son intérêt dans les applications métallurgiques qui font l'objet essentiel du traité, l'auteur ayant laissé de côté tout ce qui concerne la détermination des structures.

La quatrième partie de l'ouvrage décrit les plus importantes applications des méthodes radiocristallographiques : *chapitre 7* : étude de la texture, mesure de la taille des cristaux élémentaires d'un polycristal, détermination de l'orientation d'un cristal de structure connue, diagrammes de fibres, interprétation des figures de pôle ; *chapitre 8* : analyse radiocristallographique qualitative et quantitative, détermination des limites de solubilité par mesure précise des paramètres, mesure des tensions internes dans les métaux ; *chapitre 9* : étude des surstructures, ordre dans les solutions solides.

La cinquième partie est celle qui a été la plus développée. La diffraction par les cristaux imparfaits, et les corps mal cristallisés qui est d'un intérêt primordial, a fait l'objet de nombreux travaux pendant ces dernières années ; une synthèse des résultats acquis est illustrée d'exemples publiés récemment et précédée de théories générales. Ce domaine très fécond est en pleine évolution ; les chercheurs qui s'y intéressent trouveront là une mise au point qui leur permettra d'avoir une vue d'ensemble très complète du sujet, aussi bien du point de vue théorique, qu'expérimental. Quatre chapitres y sont consacrés : *chapitre 10* : théorie de la diffraction des rayons par un corps de structure quelconque ; *chapitre 11* : diffraction des rayons X par les corps amorphes, gaz, liquides, solides vitreux ; *chapitre 12* : diffraction par les cristaux de très petites tailles, étude de la largeur et du profil des raies de Debye-Scherrer et des taches de diffraction des fibres ; *chapitre 13* : diffraction par les réseaux cristallins imparfaits ; agitation thermique ; désordres de déplacement et de substitution ; étude expérimentale et comparaison entre les méthodes photographiques et par compteur ; *chapitre 14* : diffusion des rayons X aux très petits angles ; étude théorique et expérimentale.

L'ouvrage se termine par des appendices, dont l'un « la transformation de Fourier » intéresse, en particulier, ceux qui commencent à travailler dans le domaine de la détermination des structures cristallines, et une série de tableaux de données numériques, d'un usage courant en radiocristallographie.

L'éditeur a pu heureusement réserver à ce livre une présentation bien meilleure que celle de l'ouvrage précédent (radiocristallographie, 1945). Regrettons que son prix élevé ne lui permette pas la diffusion qu'il mérite. Il est écrit en français — ce qui ne gêne rien — c'est un excellent outil de travail, non seulement pour les étudiants et les jeunes chercheurs, mais aussi pour les ingénieurs, les techniciens, les professeurs et tous ceux qui s'intéressent à la structure de la matière.

A.-J. ROSE.

TABLE PAR NOMS D'AUTEURS

DES TRAVAUX ORIGINAUX PUBLIÉS DANS LE TOME LXXIX

	Pages
ALPERN, B. et QUESSON, A. — Étude par autoradiographie de la répartition des cendres de charbons actifs.....	449
BARRABÉ, L. et DEICHA, G. — Expérience de fusion et de cristallisation magmatique sur des reliquats vitreux des quartz dihexaédriques de la Guadeloupe.....	146
BERTAUT, E.-F. — Structure de FeS stoechiométrique.....	276
BERTAUT, E.-F. — Détermination de signes relatifs par la méthode statistique.....	392
BERTAUT, E. F., BLUM, P. et MAGNANO, G. — Structures des vanadite, chromite et ferrite monocalciques.....	536
BERTAUT, E.-F. et DURIF, A. — Sur la non-existence du composé $\text{Fe}_4(\text{TiO}_4)_3$	176
BOULANGER, J. — Les massifs d'anorthositonorites du sud de Madagascar et leur minéralisation de ferri-ilménite.....	314
BOULANGER, J. — Les gîtes manganésifères du sud de Madagascar.	343
BOULANGER, J. — Les gîtes de fer de la région sud de Betioky (Madagascar).....	562
CAILLÈRE, S. — Sur quelques minéraux des établissements français de l'Océanie.....	612
CAILLÈRE, S., HÉNIN, S. et ESQUEVIN, J. — Étude expérimentale du mécanisme de la formation des antigorites nickélifères...	408
CAILLÈRE, S., PETTER, G. et OBERLIN, A. — Étude de quelques argiles de la Vallée de la Saoura.....	174
CHARTERON, R. et OBERLIN, A. — Description d'un sélecteur pour microdiffraction électronique.....	489
CHRISTOPHE-MICHEL-LÉVY, M. — Reproduction artificielle des grenats calciques : grossulaire et andradite.....	124
CLASTRE, J., GAY, R., HOUSTY, J., ROMAIN, P. — Sur quelques fonctions intéressantes à considérer au cours de la détermination d'une structure cristalline.....	301
COMTE, P. et DEICHA, G. — Examen microscopique de la gangue et métallogénie du gîte de Wolfram de Leucamp (Cantal)...	614

CURIEN, H. et DEROCHÉ, C. — Intensité de la diffusion des rayons X par effet Compton dans l'aluminium.....	10
CURIEN, H., RIMSKY, A. et GASPERIN, M. — Macles et orientation mutuelle de la zirconne et du corindon.....	52
GASPERIN, M., LAGRANGE, R., LORIER, J. et SANDRÉA, A. — Sur un zircon voisin du gisement de Befanamo (Madagascar).....	11
GAUDEFROY, C. et PERMINGEAT, F. — Bibliographie régionale: Maroc.	18
GRAT-CABANAC, M. — Contribution à l'étude des ferrocyanures de baryum.....	34
GUILLEMIN, C. — Contribution à la minéralogie des arsénates, phosphates et vanadates de cuivre. I. Arsénates de cuivre; II. Phosphates et vanadates de cuivre.....	7, 21
GUILLEMIN, C. et PERMINGEAT, F. — Revue des espèces minérales nouvelles.....	156, 329, 476, 59
GUILLEMIN, C. et PERMINGEAT, F. — Espèces minérales discréditées.....	168, 339, 60
GUILLEMIN, C. et PERMINGEAT, F. — Nouvelles données.	169, 341, 485, 60
GUILLEMIN, C. et PERMINGEAT, F. — Espèces minérales réhabilitées.....	340, 48
GUILLEMIN, C. et PIERROT, R. — Nouvelle méthode de synthèse de la johannite. $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	17
GUILLEMIN, C. et PIERROT, R. — La sabugalite du gîte de Margnac II. Haute-Vienne.....	17
GUILLEMIN, C. et PIERROT, R. — La schoepite du gîte de Margnac II. Haute-Vienne.....	18
HAXAIRE, A. et BLOCH, J.-M. — Sorption de molécules organiques azotées par la montmorillonite. Étude du mécanisme.....	46
KERN, R. et MONIER, J.-C. — Interprétation des formes caractéristiques des cristaux appartenant aux mériédries non centrées. II. Théorie qualificative; III. Vérification expérimentale.....	129, 49
LAGRENAUDIE, J. — Formation de dépôts de sulfures de Mo, W et Re, par action en phase vapeur.....	56
LÉVY, C. — La stannite jaune du gisement de Vaulry (Haute-Vienne).....	38
MARMO, V. — Sur la serpentinitisation de l'olivine.....	34
MATHIEU, J.-P. — Rotation des ions CN^- dans les cristaux de KGN.....	9
MERING, J., OBERLIN, A. et VILLIÈRE, J. — Étude par électrodéposition de la morphologie des montmorillonites. Effet des cations calcium.....	51
MULLERS, S. et BRASSEUR, H. — Synthèse de mica à base de germanium.....	58

TABLE PAR NOMS D'AUTEURS DES TRAVAUX ORIGINAUX 625

ORCEL, J. — Louis Vésignié (1870-1954).....	1
ORCEL, J., HÉNIN, S. et CAILLÈRE, S. — Sur la présence de l'anauxite en France.....	435
PROTAS, J. — Synthèse de la billiétite.....	350
RAGUIN, E. et MACHAIRAS, G. — Procédé pratique de comparaison des pouvoirs réflecteurs au microscope minéralographique..	353
ROMAIN, P. — Contribution à l'étude cristallographique de la phényl ₁ — méthyl ₃ — pyrazolone ₅ (antipyrine déméthylée), l'iode ₄ — antipyrine, la bromo ₄ — antipyrine.....	345
ROQUES, M. — Graphique de calcul des âges apparents des minéraux par la méthode plomb-alpha.....	293
ROSE, A.-J. et HERPIN, P. — Une méthode de calcul des facteurs de structure.....	178
SABATIER, G. — Analyse thermique différentielle de quelques sulfures.....	172
SAINZ de AMOR, E. — Étude minéralogique de quelques argiles d'Espagne prélevées dans des dépôts tertiaires.....	352
SANDRÉA, A.-P. — Appareillage et méthode d'analyse microspectrographique d'émission de fluorescence applicable aux minéraux.....	325
STRANSKI, I. N. — Propriétés des surfaces des cristaux.....	359
WEILL, A. R. et MENCARELLI, E. — Remarques sur la formation de la phase gamma dans les laitons β alliés.....	421
WYART, J. — Albert Michel-Lévy (1877-1953).....	211
WYART, J. et SABATIER, G. — Mobilité des ions alcalins et alcalino-terreux dans les feldspaths.....	444
WYART, J. et SABATIER, G. — Transformations mutuelles des feldspaths alcalins. Reproduction du microcline et de l'albite...	574

OUVRAGES PRÉSENTÉS AVEC EXTRAITS BIBLIOGRAPHIQUES

Anonyme. — La chimie des hautes températures (Colloque national du C. N. R. S., 1954).....	355
AHRENS, L. H., RANKAMA, K. et RUNCORN, S. K. — Physics and Chemistry of the earth, A progress series, I.....	616
ANDERSON, B. W. — Praktische edelstein-Prüfung.....	197
ANDRÉ, A. — « Dictionnaire pratique des pierres précieuses et d'ornementation » ; suivi d'une « Note sur les pierres synthétiques », par M. DÉRIBÉRE.....	LXX, 617
BRILLOUIN, L. et PARODI, M. — Propagation des ondes dans les milieux périodiques.....	356
BUERGER, M. J. — Elementary crystallography. An introduction to the fundamental geometrical features of crystals.....	618

BURKART, E. et KRUTA, T. — Moravske Nerosty a jejich literatura, Mährens Minerale und ihre literatur.....	35
DEICHA, G. — Les lacunes des cristaux et leurs inclusions fluides.	49
DUVAL, C. — Traité de micro-analyse minérale, II.....	49
FAUL, H. — Nuclear geology.....	49
FLÜGGE, S. — Handbuch der Physik-Kristallphysik, I, vol. 7.....	49
GUINIER, A. — Théorie et technique de la radiocristallographie..	61
HINTZE, C. et CHUDOKA, K. F. — Handbuch der Mineralogie II, Neue mineralien und neue mineralnamen.....	49
JASMUND, K. — Die silicatischen Tonminerale.....	49
MIDDERIGH-BOKHORST, B. — Glans en gloed uit donkere diepten..	49
SEITH, W. — Diffusion in metallen.....	35
SHIRANE, G., JONA, F. et PEPINSKY, R. — Some aspects of ferroelec- tricity.....	49
TERMIER, H. et G. — L'évolution de la lithosphère. I. Pétrogenèse.	49
TERPSTRA, P. — Introduction to the space groups.....	49

TABLE ALPHABÉTIQUE

DES MATIÈRES CONTENUES DANS LE TOME LXXIX

ABRÉVIATIONS UTILISÉES DANS LA TABLE.

<i>An.</i>	Analyse.	<i>Minér.</i>	Étude minéralogique.
<i>App.</i>	Appareillage.	<i>Nouv.</i>	Nouveau.
<i>Bibl.</i>	Extrait bibliographique.	<i>Obs.</i>	Observation.
<i>Chim.</i>	Étude chimique.	<i>Opt.</i>	Étude optique.
<i>Crist.</i>	Étude cristallographique.	<i>Phys.</i>	Étude physique.
<i>Déterm.</i>	Détermination.	<i>Prés.</i>	Présentation.
<i>Éch.</i>	Échantillon.	<i>Struct.</i>	Structure.
<i>Esp.</i>	Espèce.	<i>Syn.</i>	Synonyme.
<i>Métall.</i>	Étude métallogénique.	<i>Synt.</i>	Synthèse.
<i>Micros.</i>	Étude microscopique.	<i>Théor.</i>	Étude théorique.
<i>Min.</i>	Minéral.	<i>Therm.</i>	Étude thermique.

A

	Pages
abernathyite. — <i>Min. nouv.</i> (PERMINGEAT, F.).....	329
absite. — <i>Min. nouv.</i>	476
achtaragdite. — <i>Esp. min. discréditée.</i> — (PERMINGEAT, F.).....	168
ages des minéraux. — <i>Méthode plomb-alpha</i> (ROQUES, M.).....	LII, 293
agitation thermique. — <i>Fluorine</i> (CRIBIER, D.).....	XLVII
albite. — <i>Synt.</i> (WYART, J. et SABATIER, G.).....	574
aldanite. — <i>Nouv. données.</i>	485
alevardite. — <i>Nouv. données.</i>	341
alliages. — <i>Microstructure superficielle</i> (MOREAU, J. et BÉNARD, J.).....	XLVIII
alluaudite. — <i>Nouv. données.</i>	341
alouchtite. — <i>Esp. min. discréditée.</i>	339
alumoferroascharite. — <i>Min. nouv.</i> (GUILLEMIN, C.).....	591
alurgite. — <i>Nouv. données.</i>	341
alvarolite. — <i>Esp. min. discréditée, syn. Manganotantalite</i>	339
amersooite. — <i>Min. nouv.</i> (GUILLEMIN, C.).....	477
auxite. — <i>Minér.</i> (ORCEL, J., HENIN, S. et CAILLÈRE, S.).....	435
andersonite. — (<i>Utah</i>). <i>Prés. éch.</i> (GUILLEMIN, C.).....	LXVI
andradite. — <i>Synt.</i> (CHRISTOPHE-MICHEL-LÉVY, M.).....	124
northosito-Norites. — <i>Minéralisation</i> (BOULANGER, J.).....	314
antigorites nickélifères. — <i>Mécanisme de formation</i> (CAILLÈRE, S., HENIN, S. et ESQUEVIN, J.).....	LVII, 408
antipyrine (bromo₄). — <i>Crist.</i> (ROMAIN, P.).....	345
antipyrine (iode₄). — <i>Crist.</i> (ROMAIN, P.).....	345
apatite. — <i>Morphologie</i> (KRAUT, F. et PROUVOST, J.).....	LXIII

Argiles. — (<i>Espagne</i>). <i>Minér.</i> (SAINZ de AMOR, E.).....	35
Argiles. — (<i>Vallée de la Saoura</i>). <i>Minér.</i> (CAILLÈRE, S., PETTER, G. et OBERLIN, A.).....	17
Arseniatbelovite. — <i>Min. nouv.</i> (GUILLEMIN, C.).....	59
Arséniates (de cuivre). — <i>Minér.</i> (GUILLEMIN, C.).....	1
Aurostibite. — <i>Nouv. données</i> (GUILLEMIN, C.).....	60
Avelinoite. — <i>Syn. Cyrilovite</i>	

B

Barbosallite. — <i>Nouv. données</i>	3
Barylite. — <i>Nouv. données</i>	6
Baryum (ferrocyanures). — <i>Crist.</i> (GRAT-CABANAC, M.).....	3
Bayldonite. — <i>Minér., synt.</i> (GUILLEMIN, C.).....	3
Bazzite. — <i>Nouv. données</i>	1
Beta-Roselite. — <i>Min. nouv.</i> (PERMINGEAT, F.).....	4
Betechtinite. — <i>Min. nouv.</i> (GUILLEMIN, C.).....	3
Billiéte. — <i>Synt.</i> (PROTAS, J.).....	XL
Bismuth. — (<i>Puy-les-Vignes, Haute-Vienne</i>). <i>Prés. éch.</i> (BARIAND, P.).....	5
Bobkovite. — <i>Min. nouv.</i> (GUILLEMIN, C.).....	4
Böggildite. — <i>Nouv. données</i>	3
Bornhardtite. — <i>Min. nouv.</i> (GUILLEMIN, C.).....	1
Bournonite. — (<i>Mine de la Sanguined, près de Montdardier, Hérault</i>). <i>Prés. éch.</i> (GUILLEMIN, C.).....	6
Brushite. — <i>Nouv. données</i>	1
Bultfonteinite. — <i>Nouv. données</i>	
Bursaité. — <i>Min. nouv.</i> (GUILLEMIN, C.).....	

C

Calamine. — <i>Synt.</i> (ESQUEVIN, J.).....	LXX
Calcaires marmorisés. — (<i>Mission Aubert de la Rüe, Brésil-Nord, 1953-1954</i>). <i>Prés. éch.</i> (SANDRÉA, A.).....	
Calculs. — <i>Étude aux rayons X et infrarouges de concrétions d'origine biologique</i> (POBEGUIN, Th.).....	LN
Cardosonite. — <i>Min. nouv.</i> (GUILLEMIN, C.).....	3
Carminite. — (<i>Puy-les-Vignes, Haute-Vienne</i>). <i>Prés. éch.</i> (BARIAND, P.).....	XL
Carobbiite. — <i>Min. nouv.</i> (PERMINGEAT, F.).....	2
Carpalthite. — <i>Min. nouv.</i> (GUILLEMIN, C.).....	2
Chalcolite. — <i>Minér.</i> (GUILLEMIN, C.).....	2
Chambre à rayons X. — <i>Prés. app.</i> (LEGRAND, C. et MAUVISSEAU, P.).....	L2
Charbons. — <i>Répartition des cendres</i> (ALPERN, B. et QUESSON, A.).....	
Chillagite. — (<i>Saint-Fost-Capcentella, Barcelone</i>). <i>Prés. éch.</i> (GUILLEMIN, C.).....	L
Chromatographie. — <i>Application à la micro-analyse</i> (AGRINIER, H.).....	LX
Chromite (monocalcique). — <i>Struct. crist.</i> (BERTAUT, E.-F., BLUM, P. et MAGNANO, G.).....	
Clarkeite. — <i>Nouv. données</i>	
Clino-Chevkinite. — <i>Min. nouv.</i> (GUILLEMIN, C.).....	
Clino-Chrysotile. — <i>Min. nouv.</i> (PERMINGEAT, F.).....	
Clino-Clasite. — <i>Minér.</i> (GUILLEMIN, C.).....	
Coffinite. — (<i>Colorado et Utah</i>). <i>Prés. éch.</i> (GUILLEMIN, C.).....	LN

Compton (effet). — <i>Fluorine</i> (CRIBIER, D.).....	XLVII
Compton (effet). — <i>Diffusion des rayons X dans l'aluminium</i> (CURIEN, H. et DEROCHE, C.).....	102
Conichalcite. — <i>Minér., synt.</i> (GUILLEMIN, C.).....	60
Coquimbite. — (<i>San Rafael Swell, Emery Co., Utah</i>). Prés. éch. (GUILLEMIN, C.).....	LXI, LXVII
Corindon. — <i>Orientation mutuelle de zircon et corindon</i> (CURIEN, H., RIMSKÝ A. et GASPERIN, M.).....	523
Cornétite. — <i>Minér.</i> (GUILLEMIN, C.).....	226
Crednerite. — <i>Nouv. données.</i>	486
Cuivre (arséniates). — <i>Minér.</i> (GUILLEMIN, C.).....	7
Cuivre (phosphates de). — <i>Minér.</i> (GUILLEMIN, C.).....	219
Cuivre (vanadates de). — <i>Minér.</i> (GUILLEMIN, C.).....	219
Cyanure (de potassium). — <i>Désordre d'orientation des ions CN dans KCN</i> (MATHIEU, J.-P.).....	96
Cyrilovite. — <i>Min. nouv.</i> (GUILLEMIN, C.).....	158

D-E-F

Danburite. — (<i>Mine de Toroku, Japon</i>). Prés. éch. (GUILLEMIN, C.)..	LXI
Diderichite. — <i>Esp. min. discréditée, syn. Rutherfordine.</i>	339
Diffraction électronique (micro). — <i>Description d'un sélecteur</i> (CHAR- TERON, R. et OBERLIN, A.).....	489
Duftite α . — <i>Minér., synt.</i> (GUILLEMIN, C.).....	70, 72
Duftite β . — <i>Minér., synt.</i> (GUILLEMIN, C.).....	70, 76
Duttonite. — <i>Min. nouv.</i> (PERMINGEAT, F.).....	597
Ebelmenite. — <i>Syn. Cryptomelane.</i>	609
Eitelite. — <i>Min. nouv.</i> (GUILLEMIN, C.).....	158
Énargite. — (<i>Bisbee, Arizona</i>). Prés. éch. (GUILLEMIN, C.).....	LXVII
Erinite. — <i>Minér., synt.</i> (GUILLEMIN, C.).....	31
Euchroite. — <i>Minér., synt.</i> (GUILLEMIN, C.).....	23
Extinction. — <i>Méthode de correction de l'intensité des réflexions intenses</i> (MERING, J. et GATINEAU, L.).....	LIII
Facteurs de structure. — <i>Calculs</i> (ROSE, A.-J. et HERPIN, P.).....	178
Facteurs de structure. — <i>Correction de l'effet d'extinction</i> (MERING, J. et GATINEAU, L.).....	LIII
Falkmanite. — <i>Esp. min. réhabilitée.</i>	340
Feldspaths. — <i>Mobilité des ions alcalins et alcalino-terreux</i> (WYART, J. et SABATIER, G.).....	444
Feldspaths. — <i>Transformation mutuelle</i> (WYART, J. et SABATIER, G.).....	574
Fer. — <i>Gites de la région de Betioky, Madagascar</i> (BOULANGER, J.)...	562
Fer (titanate) : $\text{Fe}_2(\text{TiO}_4)_3$. — <i>Composé discrédité</i> (BERTAUT, E.-F. et DURIF, A.).....	176
Ferrierite. — <i>Nouv. données.</i>	342
Ferririchterite. — <i>Min. nouv., syn. de juddite</i> (PERMINGEAT, F.)....	331
Ferrite (monocalcique). — <i>Struct. crist.</i> (BERTAUT, E.-F., BLUM, P. et MAGNANO, G.).....	536
Ferrocyanures (de baryum). — <i>Crist.</i> (GRAT-CABANAC, M.).....	347
Ferroferrimargarite. — <i>Min. nouv.</i> (GUILLEMIN, C.).....	597
Ferroselite. — <i>Min. nouv.</i> (GUILLEMIN, C.).....	159
Ferroselite. — <i>Nouv. données</i> (GUILLEMIN, C.).....	609
Fischerite. — <i>Esp. réhabilitée.</i>	485
Fluorine. — <i>Agitation therm., effet Compton</i> (CRIBIER, D.).....	XLVII
Fornacite. — (<i>Mammoth, Arizona</i>). Prés. éch. (GUILLEMIN, C.).....	LXVII

- Forstérite. — *Obtention à partir de serpentines* (CAILLÈRE, S. et FOEX, M.)..... LX
 Fourier (transformées). — *Utilisation dans détermin. des struct.* (CLASTRE, J., GAY, R., HOUSTY, J. et ROMAIN, P.)..... 30
 Freirinite. — *Minér., synt.* (GUILLEMIN, C.)..... 4

G-H

- Galeite. — *Min. nouv.* (GUILLEMIN, C.)..... 47
 Galène. — (*Puy-les-Vignes, Haute-Vienne*). *Prés. éch.* (BARIAND, P.)..... XLII
 Garrelsite. — *Min. nouv.* (PERMINGEAT, F.)..... 59
 Gedrite. — *Nouv. données*..... 16
 Goethite. — (*Gîte de la Bournéguaude, près d'Alban, Tarn*). *Prés. éch.* (GUILLEMIN, C.)..... LX
 Goldichite. — (*San Rafael Swell, Emery Co., Utah*). *Prés. éch.* (GUILLEMIN, C.)..... LX
 Gonyerite. — *Min. nouv.* (PERMINGEAT, F.)..... 33
 Granite. — *Synt.* (WYART, J.)..... LXVI
 Grenats. — *Synt.* (CHRISTOPHE-MICHEL-LÉVY, M.)..... 12
 Griffithite. — *Syn. saponite ferrière* (GUILLEMIN, C.)..... 16
 Grossulaire. — *Synt.* (CHRISTOPHE-MICHEL-LÉVY, M.)..... 12
 Halotrichite. — (*Puy-les-Vignes, Haute-Vienne*). *Prés. éch.* (BARIAND, P.)..... XLII
 Hastite. — *Min. nouv.* (GUILLEMIN, C.)..... 33
 Hewettite. — *Nouv. données*..... 61
 Hibonite. — (*Fort-Dauphin, Madagascar*). *Prés. éch.* (GUILLEMIN, C.)..... LX
 Hibonite. — (*Fort-Dauphin, Madagascar*). *Min. nouv.* (PERMINGEAT, F.)..... 59
 Hydrohetaerolite. — *Nouv. données*..... 48

I-J-K

- Isokite. — *Min. nouv.* (PERMINGEAT, F.)..... 159
 Johannite. — *Synt.* (GUILLEMIN, C. et PIERROT, R.)..... 170
 Kamiokalite. — *Min. nouv.*..... 479
 Kaolin. — *Crist.* (KURYLENKO, G.)..... LVII
 Karpinskite. — *Min. nouv.* (PERMINGEAT, F.)..... 600
 Kasolite. — (*Ker Segalec*). *Prés. éch.* (GUILLEMIN, C.)..... LXII
 Kurgantaite. — *Min. nouv.*..... 480

L-M

- Labountsovite. — *Min. nouv.* (PERMINGEAT, F.)..... 333
 Laitons. — *Formation de la phase gamma* (WEILL, A. R. et MENCARELLI, M. E.)..... LVI, 421
 Langite. — *Minér.* (GUILLEMIN, C.)..... 35
 Lavendulanite. — *Minér., synt.* (GUILLEMIN, C.)..... 43
 Lembergite. — *Syn. saponite ferrière* (GUILLEMIN, C.)..... 168
 Lépidolite. — (*Mission Aubert de la Rüe, Brésil-nord, 1953-1954*). *Prés. éch.* (SANDRÉA, A.)..... LVI
 Libéthénite. — *Minér., synt.* (GUILLEMIN, C.)..... 220
 Limaite. — *Min. nouv.* (GUILLEMIN, C.)..... 161
 Lindackérites. — *Minér., synt.* (GUILLEMIN, C.)..... 37
 Lithium (hydroxyde hydraté). — *Crist.* (DROUARD, E.)..... LXVIII
 Lizardite. — *Min. nouv.* (PERMINGEAT, F.)..... 602

Magnussonite. — <i>Min. nouv.</i> (GUILLEMIN, C.)	603
Manganèse. — <i>Gîtes de Madagascar</i> (BOULANGER, J.)	343
Marcassite. — (<i>Puy-les-Vignes, Hte-Vienne</i>). <i>Prés. éch.</i> (BARIAND, P.)	XLIII
Mariposite. — <i>Nouv. données</i>	341
Maroc. — <i>Bibliographie régionale</i> (GAUDEFROY, C. et PERMINGEAT, F.)	184
Mavudzite. — <i>Min. nouv.</i> (GUILLEMIN, C.)	480
Mélanite. — <i>Synt.</i> (CHRISTOPHE-MICHEL-LEVY, M.)	124
Mélanolite. — <i>Esp. min. discréditée, syn. Delessite</i>	339
Mémoires. — <i>Règles d'impression</i>	200
Mériédrie non centrée. — <i>Morphologie théor. (II.)</i> (MONIER, J.-C. et KERN, R.)	129
Métachalcolite. — <i>Minér., synt.</i> (GUILLEMIN, C.)	233
Métahalloysite. — <i>Esp. min. discréditée</i>	339
Métahewettite. — <i>Nouv. données</i>	610
Métatyuyamunite. — <i>Nouv. données</i>	487
Métazeunérite. — <i>Minér., synt.</i> (GUILLEMIN, C.)	80
Météorites. — (<i>France et territoires d'Outre-Mer</i>). <i>Prés. éch.</i> (JÉRÉ-MINE, M ^{me} E.)	LX
Mica (Au germanium et au silicium). — <i>Synt.</i> (MULLERS, S. et BRASSEUR, H.)	582
Michel-Lévy (Albert). — <i>Notice nécrologique</i> (WYART, J.)	211
Microanalyse. — <i>An. d'éléments dans les minéraux par chromatographie</i> (AGRINIER, H.)	LXVII
Microcline. — <i>Synt.</i> (WYART, J. et SABATIER, G.)	574
Minguzzite. — <i>Min. nouv.</i> (GUILLEMIN, C.)	481
Mispickel. — (<i>Puy-les-Vignes, Haute-Vienne</i>). <i>Prés. éch.</i> (BARIAND P.)	XLIII
Molybdène (sulfure). — <i>Formation de dépôts</i> (LAGRENAUDIE, J.)	567
Montmorillonite. — <i>Sorption de molécules organiques azolées</i> (HAXAIRE, A. et BLOCH, J. M.)	464
Morphologie. — <i>Étude par électrodeposition</i> (MERING, J., OBERLIN, A. et VILLIÈRE, J.)	515
Morphologie. — <i>Théor. qualitative (II)</i> (KERN, R. et MONIER, J.-C.)	129
Morphologie. — <i>Théor. mécanisme de croissance</i> (STRANSKI, I. N.)	359
Morphologie. — <i>Vérification expérimentale (III)</i> (MONIER, J.-C. et KERN, R.)	495
Morphologie. — <i>Des montmorillonites (étude par électrodeposition)</i> (MERING, J., OBERLIN, A. et VILLIÈRE, J.)	515
Mottramite. — <i>Minér., synt.</i> (GUILLEMIN, C.)	260
Murdochite. — <i>Min. nouv.</i> (PERMINGEAT, F.)	161

N-O

Nekoite. — <i>Min. nouv.</i> (PERMINGEAT, F.)	482
Neomesselite. — <i>Min. nouv.</i> (PERMINGEAT, F.)	162
Niobo-Tantalates. — (<i>Mission Aubert de la Rüe, Brésil-nord, 1953-1954</i>). <i>Prés. éch.</i> (SANDRÉA, A.)	LVI
Nolanite. — <i>Min. nouv.</i> (GUILLEMIN, C.)	483
Novacekite. — (<i>Bou Azzer, Maroc</i>). <i>Prés. éch.</i> (GUILLEMIN, C.)	LXII
Okenite. — <i>Nouv. données</i> (PERMINGEAT, F.)	487
Olivénite. — <i>Minér., synt.</i> (GUILLEMIN, C.)	26
Olivine. — <i>Serpentinisation</i> (MARMO, V.)	318
Ortho-Chevkinite. — <i>Min. nouv.</i> (GUILLEMIN, C.)	483
Ortho-chrysotile. — <i>Min. nouv.</i> (PERMINGEAT, F.)	163
Osumilite. — <i>Min. nouv.</i> (PERMINGEAT, F.)	335

P-Q

Para-Chrysotile. — <i>Min. nouv.</i> (PERMINGEAT, F.).....	6
Paradamite. — <i>Min. nouv.</i> (PERMINGEAT, F.).....	6
Parahalloysite. — <i>Min. nouv.</i>	4
Paramontroséite. — <i>Min. nouv.</i> (PERMINGEAT, F.).....	14
Parsonsite. — (<i>Gile de Gourniaud, Puy-de-Dôme</i>). <i>Prés. éch.</i> (GUILLEMIN, C.).....	12
Pectolite. — <i>Nouv. données</i>	3
Perrierite. — <i>Nouv. données</i>	4
Phengite. — <i>Nouv. données</i>	3
Phényléthylamine (β). — <i>Struct.</i> (TSOUCHARIS, G.).....	12
Phényl ₁ -Méthyl ₃ -Pyrazolone ₅ . — <i>Crist.</i> (ROMAIN, P.).....	3
Phosphatbelovite. — <i>Min. nouv.</i> (GUILLEMIN, C.).....	6
Phosphates (de cuivre). — <i>Minér.</i> (GUILLEMIN, C.).....	2
Phosphates Mangano-Lithiques. — (<i>Mission Aubert de la Rüe, Brésil-nord, 1953-1954</i>). <i>Prés. éch.</i> (SANDRÉA, A.).....	12
Potassium (cyanure). — <i>Désordre d'orientation des ions CN dans KCN</i> (MATHIEU, J. P.).....	
Pouvoir réflecteur. — <i>Procédé pratique de comparaison</i> (RAGUIN, E. et MACHAIRAS, G.).....	LXII, 3
Pseudomalachite. — <i>Minér., synt.</i> (GUILLEMIN, C.).....	2
Pyrite. — (<i>Puy-les-Vignes, Haute-Vienne</i>). <i>Prés. éch.</i> (BARIAND, P.).....	XI
Quartz. — <i>Fusion, cristallisation magmatique.</i> (BARRABÉ, L. et DEICHA, G.).....	1
Quartzite. — <i>Orientation des cristaux.</i> (KRAUT, F.).....	1

R-S

Radiographie (Auto). — <i>Méthode d'étude pour la répartition des cendres.</i> (ALPERN, B. et QUESSON, A.).....	4
Raman (effet). — <i>Désordre d'orientation des ions CN dans KCN</i> (MATHIEU, J. P.).....	
Reedmergnerite. — <i>Min. nouv.</i> (GUILLEMIN, C.).....	1
Reinite. — (<i>Puy-les-Vignes, Haute-Vienne</i>). <i>Prés. éch.</i> (BARIAND, P.).....	XI
Renardite calcifère. — (<i>Lignol, Morbihan</i>). <i>Prés. éch.</i> (GUILLEMIN, C.).....	12
Rhenium (sulfure). — <i>Formation de dépôts.</i> (LAGRENAUDIE, J.).....	5
Ribeirite. — <i>Esp. minér. discréditée, syn. zircon yttirifère</i>	3
Roémerite. — (<i>San Rafael Swell, Emery Co., Utah</i>). <i>Prés. éch.</i> (GUILLEMIN, C.).....	12
Rouilles. — <i>Étude infrarouge</i> (DUVAL, C. et LOISEL, J.).....	XL
Rutherfordine. — <i>Nouv. données</i>	3
Sabugalite. — (<i>Rozulér</i>). <i>Prés. éch.</i> (GUILLEMIN, C.).....	12
Sabugalite. — <i>Minér.</i> (GUILLEMIN, C. et PIERROT, R.).....	1
Sampléite. — <i>Minér., synt.</i> (GUILLEMIN, C.).....	2
Scheelite. — (<i>Puy-les-Vignes, Haute-Vienne</i>). <i>Prés. éch.</i> (BARIAND, P.).....	XL
Scheelite. — (<i>Mission Aubert de la Rüe, Brésil-nord, 1953-1954</i>). <i>Prés. éch.</i> (SANDRÉA, A.).....	12
Scheelite. — (<i>Pont Ferrada, Espagne</i>). <i>Prés. éch.</i> (GUILLEMIN, C.).....	12
Schizolite. — <i>Esp. min. discréditée, syn. de pectolite manganésifère</i>	3
Schoepite. — <i>Minér.</i> (GUILLEMIN, C. et PIERROT, R.).....	14
Sengierite. — <i>Minér.</i> (GUILLEMIN, C.).....	2

Serandite. — <i>Nouv. données</i>	342
Serpentines. — <i>Traitement pour obtenir de la forstérite</i> (CAILLÈRE, S. et FOEX, M.).....	LXXI
Severginite. — <i>Min. nouv.</i>	336
Shcherbakovite. — <i>Min. nouv.</i> (PERMINGEAT, F.).....	166
Silicates. — <i>Synt.</i> (ESQUEVIN, J.).....	LXXIII
Simplotite. — <i>Min. nouv.</i> (PERMINGEAT, F.).....	604
Smithsonite. — <i>(Mine de la Sanguined, près de Montdardier, Hérault).</i> <i>Prés. éch.</i> (GUILLEMIN, C.).....	LXI
Smythite. — <i>Min. nouv.</i> (GUILLEMIN, C.).....	605
Spectrographie. — <i>Émission, fluorescence, an., app.</i> (SANDRÉA, A.)... L,	325
Sphalerite. — <i>(Puy-les-Vignes, Haute-Vienne). Prés. éch.</i> (BARIAND, P.)	XLIII
Stannite. — <i>(Gisement de Vaulry). Opt., pouvoir réflecteur, minér.</i> <i>(LÉVY, C.)</i>	XLVII, 383
Starkeyite. — <i>Nouv. données</i>	610
Staurolite. — <i>Nouv. données</i>	610
Stillwellite. — <i>(Sud australien). Prés. éch.</i> (GUILLEMIN, C.).....	LXVII
Stillwellite. — <i>Min. nouv.</i> (GUILLEMIN, C.).....	337
Stilpnomelane. — <i>Nouv. données</i>	610
Structures. — <i>Microstructure superficielle d'alliages</i> (MOREAU, J. et BÉNARD, J.).....	XLVIII
Structures. — <i>Méthode de déterm.</i> (CLASTRE, J., GAY, R., HOUSTY, J. et ROMAIN, P.).....	301
Structures. — <i>Méthode de déterm. des signes</i> (BERTAUT, E. F.).....	392
Suanite. — <i>Min. nouv.</i>	484
Sulfures. — <i>An. therm.</i> (SABATIER, G.).....	XLIV, 172
Sulfures. — <i>Transformation par frittage.</i> (PROUVOST, J.).....	XLIX
Sulfures. — <i>Struct. de FeS</i> (BERTAUT, E. F.).....	276

T-U

Tangéite. — <i>Minér., synt.</i> (GUILLEMIN, C.).....	246
Taranakite. — <i>Nouv. données</i>	611
Tavorite. — <i>Nouv. données</i>	341
Termiérite. — <i>Minér.</i> (ORCEL, J., HÉNIN, S. et CAILLÈRE, S.).....	440
Thorianite. — <i>(Fort-Dauphin, Madagascar). Prés. éch.</i> (BOUBÉE, N.)	XLVI
Thorium. — <i>Étude des gisements.</i> (SANDRÉA, A.).....	LXVIII
Thorium (niobotantalates et titanates). — <i>Données sur la recristallisation.</i> (ORCEL, J. et FAUQUIER, D.).....	LXX
Titanoelpidite. — <i>Esp. min. discréditée, syn. Labountsovite</i>	340
Trichalcite. — <i>Minér.</i> (GUILLEMIN, C.).....	35
Trogtalite. — <i>Min. nouv.</i> (GUILLEMIN, C.).....	338
Tscheffkinitite. — <i>Nouv. données</i>	611
Tsumébite. — <i>Minér., synt.</i> (GUILLEMIN, C.).....	229
Tuhualite. — <i>Nouv. données</i>	487
Tungstène (sulfure). — <i>Formation de dépôts.</i> (LAGRENAUDIE, J.).....	567
Tungstite. — <i>(Puy-les-Vignes, Haute-Vienne). Prés. éch.</i> (BARIAND, P.).....	XLIII
Turanite. — <i>Minér.</i> (GUILLEMIN, C.).....	245
Tyrolite. — (GUILLEMIN, C.).....	35, 54
Uranium. — <i>Dispersion géochimique</i> (COULOMB, R.).....	XLIII
Uranium (niobotantalates et titanates). — <i>Données sur la recristallisation.</i> (ORCEL, J. et FAUQUIER, D.).....	LXX
Uranosphérite. — <i>(Ker Segalec). Prés. éch.</i> (GUILLEMIN, C.).....	LXII

V-W-X-Y-Z

Vanadates (de cuivre). — <i>Minér.</i> (GUILLEMIN, C.).....	27
Vanadite (monocalcique). — <i>Struct. crist.</i> (BERTAUT, E. F., BLUM, P. et MAGNANO, G.).....	53
Végétaux. — <i>Crist. des constituants</i> (BARBEZAT, S., JACQUOT, A. et SALMON, J.).....	
Vésignié (Louis). — <i>Notice nécrologique.</i> (ORCEL, J.).....	
Vésigniéite. — <i>Minér., synt.</i> (GUILLEMIN, C.).....	23
Veszélyite. — <i>Minér.</i> (GUILLEMIN, C.).....	23
Volborthite. — <i>Minér., synt.</i> (GUILLEMIN, C.).....	23
Wad. — <i>Nouv. données</i>	6
Wairakite. — <i>Min. nouv.</i> (PERMINGEAT, F.).....	10
Willémité. — <i>Synt.</i> (ESQUEVIN, J.).....	LXXI
Wolfram. — <i>Métallogénie du gîte de Leucamp (Cantal).</i> (COMTE, P. et DEICHA, G.).....	LXX
Wulfénite. — (<i>Chihuahua, Mexique</i>). <i>Prés. éch.</i> (GUILLEMIN, C.).....	LXV
Wulfénite. — <i>Nouv. données.</i> (PERMINGEAT, F.).....	10
Zeunérite. — <i>Minér.</i> (GUILLEMIN, C.).....	3
Zircon. — <i>Minér.</i> (GASPERIN, M., LAGRANGE, R., LORIER, J. et SANDRÉA, A.).....	1
Zircone. — <i>Macles et orientation sur corindon</i> (CURIEN, H., RIMSKY, A. et GASPERIN, M.).....	53

DATES DE PARUTION

du Bulletin de la Société Française de Minéralogie
et de Cristallographie :

N ^{os} 1-3.....	avril	N ^{os} 7-9.....	octobre
— 4-6.....	juillet	— 10-12.....	janvier

Le secrétaire-gérant : A.-J. ROSE.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE MINÉRALOGIE
ET DE CRISTALLOGRAPHIE

